

# CHEMIE DER ERDE

ZEITSCHRIFT FÜR CHEMISCHE  
MINERALOGIE, PETROGRAPHIE,  
BODENKUNDE UND GEOCHEMIE

BEGRÜNDET VON  
PROF. DR. DR. G. LINCK

HERAUSGEGEBEN VON  
Dr. FRITZ HEIDE

PROFESSOR MIT LEHRSTUHL DER MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE  
AN DER UNIVERSITÄT JENA

B-19

NEUNZEHNTER BAND

MIT 170 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 34 TAFELN



JENA  
VEB GUSTAV FISCHER VERLAG  
1958

SWETS & ZEITLINGER N.V.  
AMSTERDAM

Printed in Germany

Alle Rechte vorbehalten

Lizenz-Nr. ZLN 5086

Nachgedruckt mit Genehmigung des VEB Gustav Fischer Verlags.  
Swets & Zeitlinger N.V. — Amsterdam, 1964



# Inhaltsübersicht

## Erstes Heft

A. n K u t i n a, Studium der Steigungsrichtung erzführender Lösungen und der Zonalität am Adalbert-Hauptgang in Příbram. Mit 13 Abbildungen im Text . . . . .	1
K. H o e h n e, Zirkonkristalle in Kohlenflözen. Mit Tafel I—XI . . . . .	38
F. S c h e f f e r, E. W e l t e und F. L u d w i g, Zur Frage der Eisen-oxydhydrate im Boden. Mit 3 Abbildungen im Text . . . . .	51
V. K l e b e r und L. K ü h n, Zur Frage der Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur von Struvit. Mit 6 Abbildungen im Text . . . . .	65
E. L. K r i n o w, 7. Meteoritenkonferenz in der UdSSR . . . . .	86

## Zweites Heft

K. H o e h n e, Tonsteine in Kohlenflözen der Oststaaten von Nord-amerika und Ostaustralien. Mit 8 Abbildungen im Text und Tafel XII—XX . . . . .	111
H. H a r t h, Einige Bodenentwicklungsstadien aus Eruptivgesteinen des nordwestlichen Kaiserstuhles. I. Mitteilung . . . . .	130
Rudolf V o g e l, Über Metabolite und ihre Kennzeichnung durch das Gefüge. Mit 5 Abbildungen im Text und Tafel XXI—XXVI . . . . .	147
G. S c h i l l i n g, Über den Bindungszustand von Magnesium, Calcium und Kalium in mitteldeutschen Böden. Mit 7 Abbildungen im Text . . . . .	170
F. H e i d e und G. B ö h m, Zur Geochemie des Quecksilbers. Mit 2 Abbildungen im Text . . . . .	198

## Buchbesprechungen

A. S o n d e r, Mechanik der Erde. Elemente und Studien zur tektonischen Erdgeschichte. VII und 291 Seiten. Mit 91 Abbildungen und 18 Tabellen im Text und auf 11 Beilagen. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart 1956. Preis gebunden: 42,— DM Ref. F. Heide . . . . .	205
Karl M ä g d e f r a u, Paläobiologie der Pflanzen. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. X und 443 Seiten mit 367 Abbildungen im Text. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena. 1956. Preis gebunden: 34.— DM. Ref. F. Heide . . . . .	205

## Drittes Heft

E. L. K r i n o w, Der Tungusker Meteorit. Mit 29 Abbildungen im Text . . . . .	207
E. L. K r i n o w, Über den Mechanismus der Zerstörung von Meteor-körpern in der Atmosphäre und über ihre primären Formen. Mit 23 Abbildungen im Text . . . . .	230
L. G. K w a s c h a, Über einige Typen von Steinmeteoriten. Mit 27 Ab-bildungen im Text . . . . .	249
A. P. V i n o g r a d o v, I. K. S a d o r o s h n y und K. P. F l o r e n s k i, Über den Gehalt von inerten Gasen in dem Eisenmeteoriten von Sichote-Alin. Mit 4 Abbildungen im Text . . . . .	275

B. J. Levin, Über den Ursprung der Meteoriten . . . . .	28
K. Hoehne, Zur Mineralführung japanischer Tertiärkohlen und der erste bisher geologisch jüngste Tonsteinfund in oligozäner Kohle Japans. Mit 1 Abb. im Text und Tafel XXIII bis XXX . . . .	29
W. Jahn-Deesbach, Weitere Untersuchungen über den Bindungszustand des Fluors in einigen landwirtschaftlich wichtigen Böden. Mit 3 Abbildungen im Text . . . . .	30
L. Gerei, Eisenhaltige Konkretionen in verschiedenen ungarischen Böden . . . . .	32

#### Buchbesprechungen:

G. Zeschke, Prospektion von Uran- und Thoriumerzen. VIII und 76 Seiten mit 26 Abbildungen und 4 Tabellen. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1956. Ref. F. Heide . . . . .	32
W. Flaig, Zur Grundlagenforschung auf dem Gebiet des Humus und der Bodenfruchtbarkeit. E. Mückenhausen, Typologische Bodenentwicklung und Bodenfruchtbarkeit. Ref. G. Michael . . .	32

#### Viertes Heft

F. Heide und A. Thiele, Zur Geochemie des Bors. Mit 1 Abbildung im Text . . . . .	32
F. Scheffer, B. Meyer und E. Kalk, Mineraluntersuchungen am Würm-Löß südniedersächsischer Lößfluren als Voraussetzung für die Mineralanalyse verschiedener Lößbodentypen. Mit 6 Abbildungen im Text . . . . .	33
E. Fischer, W. Kleber und J. Sommer, Über Pucherit unter besonderer Berücksichtigung der Vorkommen in den mesothermalen BiCoNi-Gängen Südwestsachsens. Mit 11 Abbildungen im Text . . . . .	36
J. Minčeva-Stefanova, Über die kristallochemischen Beziehungen zwischen Pyrit und Kobaltglanz. Mit 3 Abbildungen im Text . . . . .	38
H. Müller, Die Petrographie der Röt-Muschelkalkgrenzschichten bei Steudnitz nördlich Jena. Mit 14 Abbildungen im Text . .	39
F. Čech und K. Paděra, Messelit aus den Phosphatnestern im Granit bei Příbyslavice (Böhmen) und das Messelitproblem. Mit 4 Abbildungen im Text . . . . .	43
Jiří Juránek, Das Verhältnis der Oberflächenanomalien hangender Kennzeichen des Bitumengehaltes in Gesteinen zu den Bitumenlagerstätten . . . . .	45



# Studium der Steigungsrichtung erzführender Lösungen und der Zonalität am Adalbert-Hauptgang in Příbram<sup>1)</sup>

Von Jan Kutina, Prag

Mit 13 Abbildungen im Text

## A. Einleitung.

## B. Studium der Steigungsrichtung erzführender Lösungen.

### I. Diskussion mittels der Mächtigkeitskurven.

#### 1. Arbeitsmethodik.

- a) Methode gleichentfernter Schnitte.
- b) Methode maximaler Mächtigkeiten.

#### 2. Eigentliche Auswertung.

- a) Diskussion nach der Kurve maximaler Mächtigkeiten von Bleiglanz.
- b) Vergleich der Kurven maximaler Mächtigkeiten verschiedener Komponenten.
- c) Frage des Einflusses des Nebengesteins auf die Ausscheidung der Minerale.

### II. Einseitige Überkrustung älterer Kristalle mit jüngeren Aggregaten in den Hohlräumen.

## C. Studium der Zonalität und die Teufenprospektion.

### I. Diskussion der Zonalität ohne Rücksicht auf die Steigungsrichtung der Lösungen.

### II. Diskussion der Zonalität mit Rücksicht auf die Steigungsrichtung der Lösungen.

### III. Genetische Auswertung der Zonalitätserscheinungen und Vergleich mit der Literatur.

## Auszug

Der Autor knüpft an seine vorhergehende Arbeit (J. Kutina 1955) an und legt die Ergebnisse des Studiums der Steigungsrichtung erzführender Lösungen und der Teufenunterschiede am Adalbert-Hauptgang in Příbram vor. Die Steigungsrichtung der Lösungen löst er durch das Studium der Öffnungsrichtung der Spalten und durch die Verteilung der Mineral-Akkumulationen in den Spalten. Er gelangt zur Schlußfolgerung, daß die Lösungen aus der Tiefe schief von Süden unter dem Winkel ca. 40° aufstiegen. Die Teufenunterschiede

<sup>1)</sup> II. Teil des Studiums der Evolution des Adalbert-Hauptganges in Příbram.

verfolgt der Autor graphisch nach den Durchschnittswerten systematisch gemessener „maximaler Mächtigkeiten“ der einzelnen Mineralkomponenten, aufgetragen gegenüber den Teufenhorizonten (Abb. 8—11). Die Teufenunterschiede werden einerseits in vertikaler Richtung, andererseits in der Steigungsrichtung der Lösungen verfolgt. Es zeigte sich, daß diese Änderungen langsamer in der Steigungsrichtung der Lösungen verlaufen.

In dem studierten Teufengebiet zeigt sich am Adalbert-Hauptgang ein bedeutender Teufenunterschied, der auf schneller Zunahme des als „Dürrerz“ zu fuhrmäßig jüngeren, erzlosen Quarzes von der 38. Sohle in Richtung gegen die Tiefe beruht. Dessen Entstehung ist durch die Neuöffnung der Spalte, die sich in Richtung gegen die Tiefe erweitert, bedingt. Es handelt sich um einen analogen Fall, der in der russischen Fachliteratur unter der Benennung „verkehrte vertikale Zonalität“ (vgl. A. V. Korolew 1949, J. A. Bilibin 1951 und besonders N. A. Chrustschow 1952) beschrieben wurde.

Zum Schluß vergleicht der Autor kurz einige Ansichten auf die Klassifikation primärer vertikaler Zonalität, knüpft an seinen vorhergehenden Kongreßauszug an (J. Kutina 1956) und schlägt vor, an den Erzgängen „monozaszendente Zonalität“ und „polyzaszendente Zonalität“ zu unterscheiden.

## A. Einleitung

Ich knüpfe an meine Arbeit „Genetische Diskussion der Makrotexturen bei der geochemischen Untersuchung des Adalbert-Hauptganges in Příbram“ (Chemie der Erde **17**, 241—323, 1955) an, welche den I. Teil des Studiums der Evolution dieses Erzganges vorstellte, und nun lege ich den II. Teil dieser komplexen Untersuchung vor. Die Hauptaufgabe dieser Studie ist, zu lösen, in welcher Richtung und unter welchem Winkel die erzführenden Lösungen aus der Tiefe stiegen, welche Teufenunterschiede sich am Erzgang im studierten Teufengebiet äußern und das Studium, wie diese Teufenunterschiede entstanden.

Das Festsetzen des Winkels, unter welchem die erzführenden Lösungen aus der Tiefe emporstiegen, gehört unter die schwierigsten Aufgaben bei der Untersuchung der Erzgänge und das Studium der Teufenunterschiede unter eine der meist diskutierten Fragen, und es existieren darüber viele entgegengesetzte Meinungen. Bei der Lösung der ersten dieser Aufgaben bemühte ich mich auch, zu deren methodischen Seite und bei der Lösung der zweiten Aufgabe zur Diskussion der allgemeinen Fragen beizutragen, welche die Entstehung der Teufenunterschiede und ihrer Klassifikation betreffen.

Die geologische Übersicht des Příbramer Gebietes als Grundlage und Rahmen für die Diskussion des Adalbert-Hauptganges wurde gemeinsam mit den Hinweisen auf die betreffende Literatur in dem vor kurzem publizierten I. Teil (J. Kutina 1955) dargeboten. Die Angaben dieser Art werden deshalb hier nicht wiederholt. Auf den I. Teil verweise ich auch, soweit es sich um Ausscheidungsfolge der Minerale, Definitionen der angewandten Termini und ähnliches handelt.



## B. Studium der Steigungsrichtung erzführender Lösungen

### I. Diskussion mittels der Mächtigkeitskurven

#### 1. Arbeitsmethodik

Die Steigungsrichtung erzführender Lösungen an den Erzgängen kann man auf verschiedene Art lösen. Im Falle des Adalbert-Hauptganges, an dem sich ungewöhnlich deutlich der Prozeß des unterbrochenen Neuöffnens der Spalten widerspiegelt, halte ich für das Günstigste, diese Frage vor allem durch das Studium der Richtung des Eröffnens der Spalten und durch das Studium der Verteilung der Hauptakkumulationen der Erzkomponenten in den Spalten zu lösen<sup>1)</sup>. Da die Möglichkeit der Steigung erzführender Lösungen vor allem durch das Öffnen der Spalten bedingt war, kann man rückwirkend, nach der Erzausfüllung, deren Öffnen studieren. Kennen wir die Sukzession der Minerale, zusammengestellt auf Grund der genetischen Interpretation der Makrotexturen mit der Feststellung der Zufuhrperioden und Evolutionsstadien (J. K u t i n a 1955), können wir zur genetischen, quantitativen Lösung dieser Frage schreiten.

Die quantitative Verteilung der Minerale im Erzgang kann man verläßlich durch das systematische Messen der Mächtigkeiten einzelner Komponenten oder evtl. des Komplexes von Komponenten feststellen.

Das Messen der Mächtigkeiten führt man gewöhnlich durch die erste der angeführten zwei Arten durch. Da ich jedoch aus Zeitmangel und anderen Gründen eine andere Methode ausarbeiten und anwenden mußte, führe ich Charakteristik, Vergleiche, Vorzüge und Nachteile beider Methoden an und verwende für deren wörtliches Unterscheiden im Text folgende Benennungen:

#### *a) Methode gleich entfernter Schnitte*

Nach gleichen Intervallen (z. B. nach  $2\frac{1}{2}$ , 5 oder 10 m) messen wir stets die Mächtigkeit aller Komponenten in einem zum Streichen und Fallen des Ganges senkrecht orientierten Schnitt. Die Länge der Entfernungen zwischen den einzelnen Schnitten muß immer dieselbe sein und ihre Länge wählt man danach, wie schnell die einzelnen Komponenten ihre Mächtigkeit ändern. Im Falle des Adalbert-Hauptganges, wenn wir die Steigungsrichtung der Lösungen wahrheitsgetreu durch diese Methode verfolgen wollen, würde ich die Entfernung der Schnitte nicht größer als  $2\frac{1}{2}$  m empfehlen (mit Rücksicht auf Bleiglanz, dessen Akkumulationen besonders in den tiefsten zwei Horizonten — Sohle

<sup>1)</sup> Das Verfolgen dieser Frage nach den technischen Angaben der Metallgehalte hat ebenfalls Bedeutung, bietet jedoch verschiedene Gefahren: z. B. daß wir mehrere Generationen desselben Minerals verbinden.



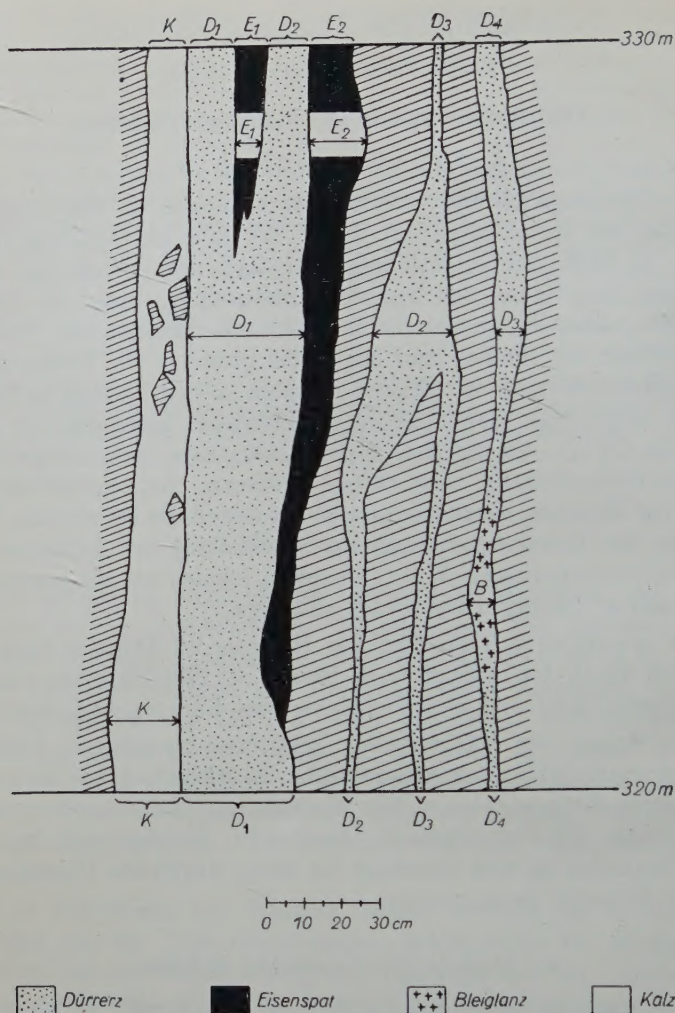


Abb. 1. Vergleich der „Methode maximaler Mächtigkeiten“ mit der „Methode gleichentfernter Schnitte“ beim systematischen Messen der einzelnen Komponente am Erzgang<sup>1)</sup>.

*Messen mittels der Methode maximaler Mächtigkeiten*

Gebiet 320—330 m:

$$D = D_1 + D_2 + D_3 = 31 + 21 + 8 = 60 \text{ cm}$$

$$B = 7 \text{ cm}$$

$$E = E_1 + E_2 = 7 + 15,5 = 22,5 \text{ cm}$$

$$K = 19,5 \text{ cm}$$

<sup>1)</sup> Diese Abbildung wurde nicht direkt in der Grube angefertigt, bei deren Zusammenstellung bemühte sich jedoch der Autor, die texturalen Eigenschaften des Adalbert-Hauptganges nach den Zeichnungen der Makrotexturen aus der Grube, veröffentlicht im I. Teil der Arbeit, zu respektieren.

(Fortsetzung siehe am Fuß der nächsten Seite)

Nr. 38 u. 39 — oft bedeutend kurz sind)<sup>1)</sup>. Diese Methode ist sehr universal, da die Ergebnisse sowohl für das Studium der Steigungsrichtung der Lösungen als auch bei der Feststellung der absoluten Menge von Mineralen im Erzgang angewandt werden können.

### b) Methode maximaler Mächtigkeiten (Abb. 1)

In gleich langen (z. B. 5 oder 10 m), nacheinander folgenden Abschnitten suchen und messen wir die maximalen Mächtigkeiten aller diskutierten Komponenten und die maximale Mächtigkeit des Ganges als Ganzes. Die maximalen Mächtigkeiten verschiedener Komponenten stammen also meistens nicht aus einem Ort (aus einem Schnitt), sondern aus verschiedenen Stellen desselben, z. B. des 10 m langen Abschnittes.

Nach den Erfahrungen mit der Anwendung dieser Methode am Adalbert-Hauptgang führe ich ihre Vorteile und Nachteile an:

Vorteile dieser Methode:

1. Diese Methode ist *sehr empfindlich* für das Studium der Steigungsrichtung der Lösungen, da wir beim Messen den Erzgang in der ganzen Länge in Erwägung ziehen, und es können uns nicht die kurzen Akkumulationen, z. B. des Bleiglanzes, im Gebiet zwischen zwei Schnitten entgehen, was bei der Anwendung der „Methode gleichentfernter Schnitte“ eintreten könnte.

<sup>1)</sup> Wenn wir nicht Bleiglanz selbständig diskutierten und ihn zum Dürrerz zählten, an das er genetisch gebunden ist, dann würde bei der Diskussion der Mächtigkeiten von Dürrerz, Quarz, Eisenspat und Kalzit die Entfernung der Schnitte 5 m genügen. Die Kurve des alleinigen Bleiglanzes können wir jedoch nicht vernachlässigen, da sie eben für das Studium der Steigungsrichtung der Lösungen große Bedeutung hat.

(Fortsetzung von S. 4)

*Messen mittels der Methode gleichentfernter Schnitte*

*Schnitt in 320 m:*

$$\Sigma^1) = K + D_1 + D_2 + D_3 + D_4 = 18 + 30 + 2,5 + 2 + 3 = 55,5 \text{ cm}$$

Einzelne Komponenten:

$$K = 18 \text{ cm}$$

$$D = D_1 + D_2 + D_3 + D_4 = 37,5 \text{ cm}$$

$$E = 0 \text{ cm}$$

$$B = 0 \text{ cm}$$

*Schnitt in 330 m:*

$$\Sigma = K + D_1 + E_1 + D_2 + E_2 + D_3 + D_4 = 10 + 12,5 + 9 + 11 + 12 + 2 + 6 = 62,5 \text{ cm}$$

Einzelne Komponenten:

$$K = 10 \text{ cm}$$

$$D = D_1 + D_2 + D_3 + D_4 = 31,5 \text{ cm}$$

$$E = E_1 + E_2 = 21 \text{ cm}$$

$$B = 0 \text{ cm}$$

<sup>1)</sup>  $\Sigma$  = Mächtigkeit des Ganges als Ganzes.



2. Im Falle des Adalbert-Hauptganges, wo bei der „Methode gleich-entfernter Schnitte“ die Intervalle zwischen den Schnitten nicht länger als  $2\frac{1}{2}$  m sein sollten, zeigte sich die 10 m-Länge der Abschnitte bei der „Methode maximaler Mächtigkeiten“ als ausreichend. Unter diesen Umständen war die Arbeit mittels der „Methode maximaler Mächtigkeiten“ *mehrfach schneller*.

#### Nachteile:

1. Das Messen mittels der „Methode maximaler Mächtigkeiten“ erfordert, daß die Decken der Firsten- und Streichungsgänge in der ganzen Länge nicht allzu sehr verstaubt sind, damit man die maximalen Mächtigkeiten der einzelnen Komponenten beim Abklopfen der Decken nicht übersieht. Bei starker Verstaubung des Ganges wird das Messen mittels dieser Methode sehr erschwert. Im Falle des Adalbert-Hauptganges waren besonders in den Firsten die Decken meistens genügend rein, infolge des mehr als gewünschten Abfallens der Gangausfüllung (hauptsächlich durch den Einfluß der tektonisch ausgeglätteten Grenzen in der Gangausfüllung und bei der Grenze mit dem Nebengestein).

2. Die Anwendung der Messungsergebnisse mittels der „Methode maximaler Mächtigkeiten“ ist außerhalb des Rahmens des Studiums der Steigungsrichtung der Lösungen genug begrenzt: aus den Ergebnissen können wir nicht die absolute Menge der Minerale im Gang rechnen. Bei der Wertung der relativen Menge der Minerale machen sich manchmal störende Einflüsse geltend:

a) Stellt die A-Komponente die Haptausfüllung der Spalte dar und die B-Komponente bildet in ihr *nur lokal* Akkumulationen (besonders wenn diese Akkumulationen genügend dick sind), ist das Verhältnis maximaler Mächtigkeiten beider Komponenten (mit Rücksicht auf das Verhältnis ihrer absoluten Menge) zugunsten der B-Komponente verzeichnet.

b) Bildet eine bestimmte Komponente im oberen Horizont zusammenhängendere, nicht unterbrochene Abschnitte und im tieferen Horizont kürzere vereinzelt Akkumulationen (besonders wenn diese Akkumulationen genügend dick sind), ist die Senkung der durchschnittlichen maximalen Mächtigkeit der gegebenen Komponente beim tieferen Horizont (mit Rücksicht auf den oberen Horizont) niedriger als die Senkung der absoluten Menge der gegebenen Komponente in diesem Teufenabschnitt.

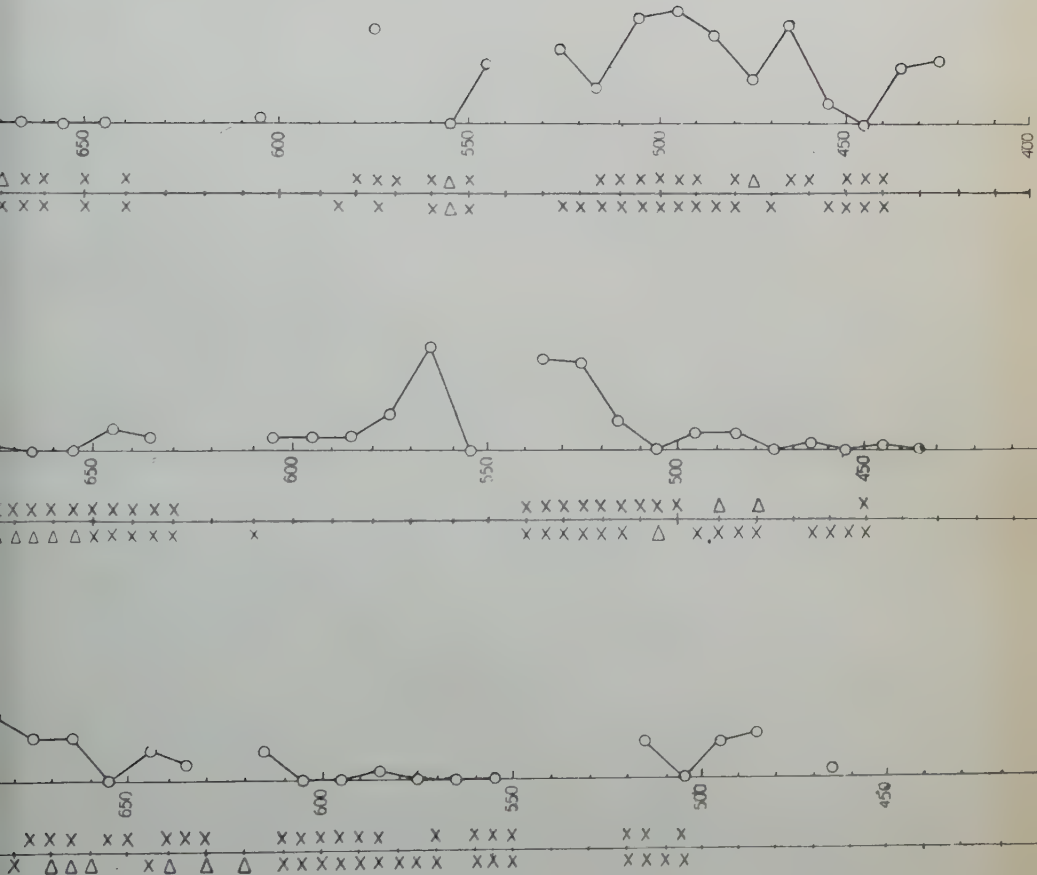
Im Falle des studierten Gebietes des Adalbert-Hauptganges machen sich diese störenden Einflüsse praktisch nur bei Bleiglanz und dessen Verhältnis zu den anderen Komponenten geltend. Sie haben jedoch keinen Einfluß auf die Ergebnisse des Studiums der Steigungsrichtung der Lösungen. Bei graphischer Verfolgung der Zonalität und bei der







→ Nord



Vergleich mit der Art des Nebengesteins. Aus der Abbildung ist die Übertragung  
 ächtigkeiten wurden im zweifachen Maßstab als in Abb. 4 u. 5 aufgetragen.)



Durchführung der Teufenprospektion machen sie sich nicht so geltend, um wesentlich den steigenden oder sinkenden Charakter der einzelnen Kurven in Abb. 8—11 zu beeinflussen oder sogar zu ändern.

Spezielle Bemerkungen zum Messen am Adalbert-Hauptgang: Sollte der 10 m lange Abschnitt in der ganzen Länge für das Messen nicht zugänglich sein, werden die Werte der maximalen Mächtigkeit, in einem kürzeren Abschnitt gemessen, in Diagrammen durch „N“ („niedrigere Werte“) bezeichnet<sup>1)</sup>. Diese Werte können manchmal mehr, manchmal wesentlich niedriger sein als die tatsächlichen maximalen Mächtigkeiten für den gegebenen 10 m-Abschnitt.

## 2. Eigentliche Auswertung

### a) Diskussion nach der Kurve maximaler Mächtigkeiten des Bleiglanzes

Aus der durchgeführten Diskussion geht hervor (J. Kutina 1955), daß man im Gebiet der 36. bis 39. Sohle den gesamten Bleiglanz beim Messen der Mächtigkeiten als eine Generation annehmen kann.

Deshalb sind wir berechtigt, die Kurve seiner Mächtigkeiten zu diskutieren und genetisch zu werten.

Südliches Gebiet (Abb. 2):

1. Der nördliche Beginn der großen Bleiglanzakkumulation, welche sich an der 36. Sohle (Süd) beiläufig im Gebiet 400—550 m (evtl. bis 600 m) befindet, ist an der 37. Sohle deutlich gegen Süden verschoben: die PbS-Akkumulation beginnt an der 37. Sohle in wesentlicherer Mächtigkeit erst bei 510 m.

2. An der 37. Sohle ist im Gebiet 700—760 m eine mächtige PbS-Akkumulation, welche vom Standpunkt der Menge von PbS in den studierten Gebieten der 36. Sohle keine Analogie hat. Kleine Akkumulationen des Bleiglanzes im Gebiet 36/S/770—700 m<sup>2)</sup> können, aber müssen nicht die Fortsetzung der großen Akkumulationen aus der 37. Sohle sein.

3. An der 38. Sohle (Süd) steigt die Mächtigkeit des reinen Bleiglanzes im Gebiet 550—850 m durchschnittlich sehr deutlich in der Richtung gegen Süden.

4. Aus dem unter 1. bis 3. Angeführten sehen wir, daß sich in dem studierten Gebiet der 36. bis 38. Sohlen (Süd) die Hauptakkumulationen des reinen Bleiglanzes bei zunehmender Tiefe in Richtung gegen Süden übertragen.

<sup>1)</sup> Ich möchte die vorgelegten Abbildungen nicht sehr komplizieren und führe deshalb diese Bezeichnung nur in der unpublizierten, auf der S. 25 unter der Linie angegebenen Arbeit durch. Auf die vorgelegten Schlußfolgerungen hat dies keinen praktischen Einfluß.

<sup>2)</sup> Eingehende Erklärung der Lokalisationsabkürzungen siehe im I. Teil (J. Kutina 1955, S. 262).

### Nördliches Gebiet (Abb. 3):

Die nördlichen Abschnitte der 38. und 39. Sohlen sind als Ganzes mehrfach ärmer an makroskopisch sichtbarem Bleiglanz als die südlichen Abschnitte. Die einzige größere PbS-Akkumulation der nördlichen Abschnitte ist in der Nähe der Lettenkluft, also im nördlichsten Teil beider Sohlen.

Beim Vergleich der Lage der PbS-Akkumulation der 38. Sohle mit der Lage der PbS-Akkumulation an der 39. Sohle sehen wir sehr deutlich eine ähnliche Gesetzmäßigkeit, welche wir bei dem Vergleich einer der Akkumulationen der 36. und 37. Sohlen im südlichen Abschnitt beobachten: *wiederum hier an der 39. Sohle ist der nördliche Beginn der PbS-Akkumulation markant in der Richtung gegen Süden verschoben, mit Rücksicht auf den nördlichen Beginn der ähnlichen Akkumulation der 38. Sohle.* Die PbS-Akkumulation an der 38. Sohle vor der Lettenkluft beginnt nämlich im Gebiet 600—610 m, wogegen an der 39. Sohle erst im Gebiet 510—520 m, *also ist deren nördlicher Beginn ungefähr um 90 m in der Richtung gegen Süden verschoben.*

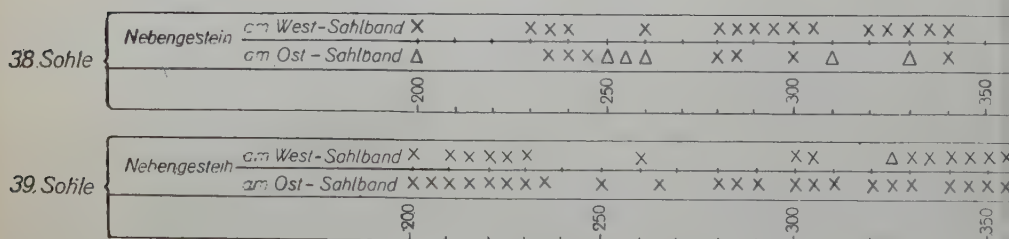
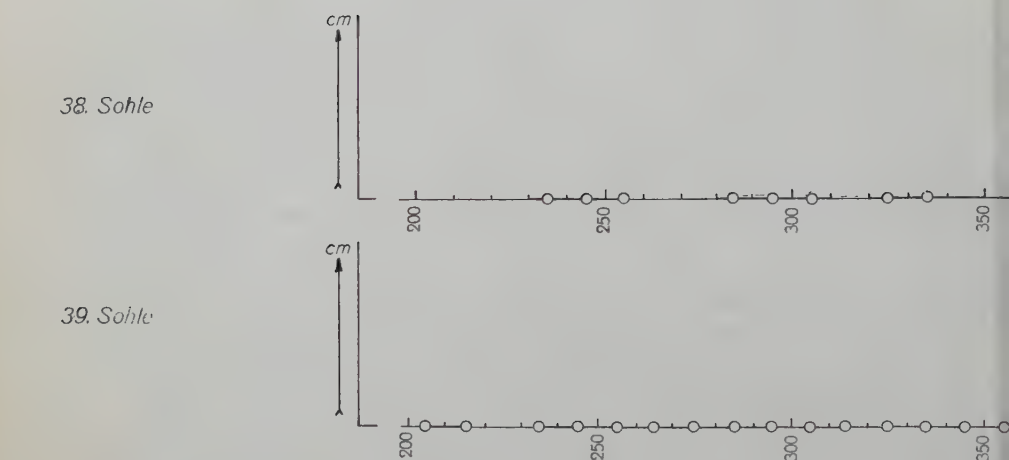
Untersuchen wir nun, ob dieser Wert der Verschiebung um 90 m der früher diskutierten Akkumulation an den 36. und 37. Sohlen (Süd) entspricht: sollten wir annehmen, daß das nördliche Ende der betreffenden PbS-Akkumulation an der 37. Sohle in 510 m ist, dann bekämen wir nach Abrechnung der 90 m das nördliche Ende der ähnlichen PbS-Akkumulation an der 36. Sohle, d. i. 420 m. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß an den Stellen 420—430 m an der 36. Sohle die PbS-Akkumulation noch genügend mächtig war. Daraus folgt, daß die nördliche Grenze der PbS-Akkumulation an der 37. Sohle gegen die Akkumulation der 36. Sohle *minimal um 90 m in Richtung gegen Süden verschoben ist.*

Von der Stelle 420 m in Richtung gegen Norden war das südliche Feld der 36. Sohle nicht mehr zugänglich und deshalb wissen wir nicht, wie weit die gegebene PbS-Akkumulation noch fortschritt. Wenn die PbS-Akkumulation in den nächstfolgenden Stellen [z. B. im Abschnitt 36/S/420—410 m] noch nicht endet, würde dies im Grunde noch nicht den durchgeführten Vergleich abschwächen, da die Akkumulation der 37. Sohle von 510 m in Richtung gegen Norden in kleineren Mächtigkeiten noch allmählich in bestimmter Länge fortsetzt, so daß die Verschiebung beiläufig um 90 m, in diesem Fall auch hier, ungefähr übereinstimmen könnte.

Im Gebiet vor der Lettenkluft (Abb. 3) betraf der Wert 90 m die Verschiebung der nördlichen Grenze der Bleiglanz-Akkumulation und betraf keinesfalls die Verschiebung des Hauptmaximums dieser Akkumulation. An der 38. Sohle war es aus technischen Gründen nicht möglich, die gegebene Akkumulation in der ganzen Länge zu durchmessen; trotzdem ist jedoch schon aus dem durchgemessenen Abschnitt sichtbar, daß die Entfernung des Hauptmaximums dieser







Erklärungen:

X = Diabas

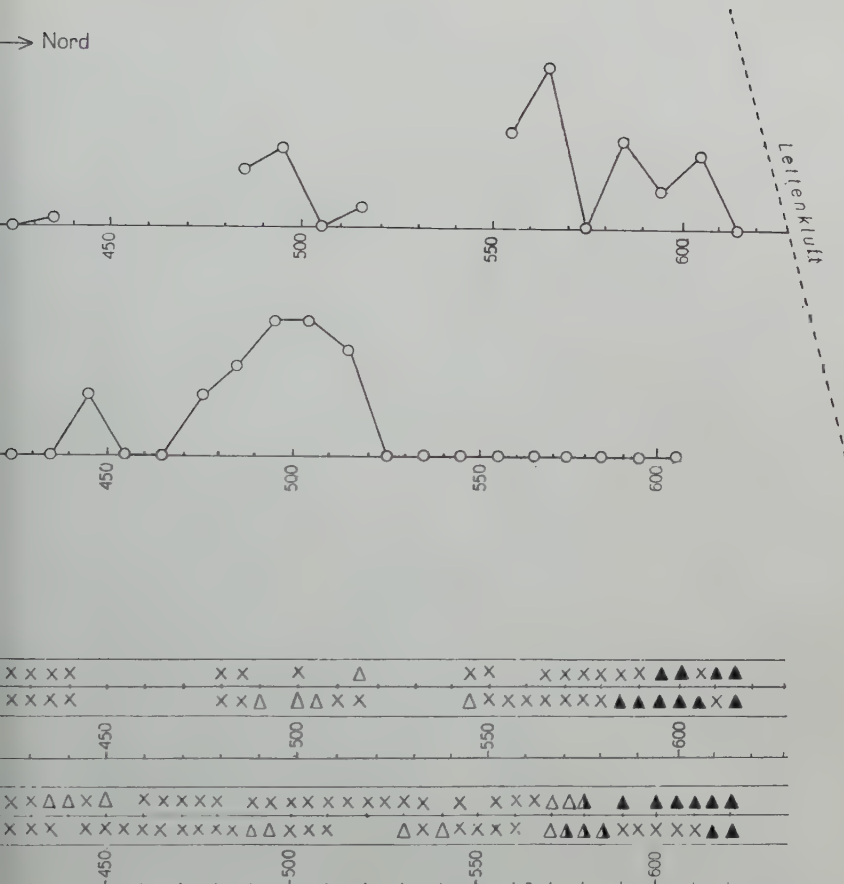
Δ = Grauwacke

▲ = Konglomerate

Δ = Übergänge zwischen Grauwacken und Konglomerate

Abb. 3. Verteilung der Bleiglanz-Akkumulationen im nördlichen Feld des Adalbert-Hauptg. Bleiglanz-Akkumulationen mit zunehmender Tiefe gegen Süden ist in dem Gebiet vor der Letten

1) Der Verlauf der Lettenkluff wurde schematisch dargestellt.



mit der Art des Nebengesteins. Das Verschieben des nördlichen Anfanges der  
(Die Mächtigkeiten wurden im zweifachen Maßstab als in Abb. 4 u. 5 aufgetragen.)



Akkumulation von der analogen Akkumulation der 39. Sohle kleiner als 90 m ist. Sollte die PbS-Akkumulation im Gebiet 520—550 m an der 38. Sohle kleinere Mächtigkeiten als an den Stellen 560—570 m erreichen, dann wäre das Maximum der PbS-Akkumulation der 39. Sohle von dem Hauptgipfel dieser Akkumulation um ca. 60 m gegen Süden verschoben.

Ebenfalls ist der Gipfel der diskutierten PbS-Akkumulation der 37. Sohle (Süd) nicht um mehr als 60—70 m gegen Süden vom Hauptgipfel der PbS-Akkumulation der 36. Sohle verschoben (Abb. 2).

Der Wert der Verschiebung der nördlichen Anfänge der PbS-Akkumulationen um ca. 90 m und der Hauptmaxima um ca. 60 m in Richtung gegen Süden mit der Tiefe einer Sohle muß sich allerdings nicht im ganzen Verlauf des Adalbert-Hauptganges deutlich äußern. Zum Beispiel nach den graphisch aufgetragenen Mächtigkeiten der 38. Sohle (Süd) (Abb. 2) sehen wir, daß es sich hier den nächsthöheren Sohlen gegenüber wahrscheinlich um ein komplizierteres Verhältnis handeln wird. Trotzdem fällt der Gipfel der großen PbS-Akkumulation der 37. Sohle (720—730 m) nach der Übertragung um 60 m in Richtung gegen Süden in das Gebiet der großen PbS-Akkumulationen der 38. Sohle.

Im ganzen ersehen wir also bemerkenswerte Analogien in den Gesetzmäßigkeiten der Verteilung der PbS-Akkumulationen in den nördlichen und südlichen Abschnitten der studierten Sohlen.

Vom genetischen Standpunkt nehme ich an, daß die Übertragung der hauptsächlichlichen Menge des makroskopisch sichtbaren PbS in Richtung gegen Süden, welche mit zunehmender Tiefe eintritt, durch die Steigungsrichtung der erzführenden Lösungen bedingt ist. Anders gesagt, nehme ich an, daß die Steigung der Lösungen aus der Tiefe schief in Richtung von Süden vor sich ging.

Zur Bestätigung dieser belegten Voraussetzung ist nun folgendes nötig:

1. weitere unterstützende Kriterien zu suchen und zu prüfen, ob nicht widersprechende Kriterien existieren;

2. zu entscheiden, ob das Aufsteigen der Lösungen unter dem der Verschiebung der Hauptmaxima von PbS um 60 m entsprechenden Winkel vor sich ging oder unter dem Winkel, welcher der Verschiebung der nördlichen Anfänge der PbS-Akkumulationen um 90 m gegen Süden mit der Tiefe 1 Sohle entspricht.

Diese zwei Fragen löse ich in den folgenden Absätzen.

#### *b) Vergleich der Kurven maximaler Mächtigkeiten verschiedener Komponenten*

#### **Dürrerz - Bleiglanz:**

Bleiglanz pflegt größtenteils in den meisten Fällen in den Spalten gemeinsam mit Dürrerz zu sein, an das er genetisch gebunden ist.

Aus dem gegenseitigen Vergleich der Diagramme ihrer Mächtigkeiten geht besonders hervor:

Südliches Feld (Abb. 4): Die große PbS-Akkumulation im Gebiet 36/S/400—550 m (evtl. bis ca. 600 m) und 37/S/580—510 m, an denen gut die Verschiebung des nördlichen Anfanges mit der Tiefe 1 Sohle in Richtung gegen Süden merkbar ist, fallen in die Gebiete großer Dürrerz-Akkumulationen. Bei Dürrerz ist jedoch die Verschiebung in Richtung gegen Süden an der 37. Sohle nicht merkbar: im Gebiet 37/S/510—430 m schwindet die Dürrerz-Akkumulation nicht, wie es im Falle des Bleiglanzes ist. Ich nehme an, daß es durch eine der folgenden Ursachen bedingt sein kann:

1. entweder im Rahmen der geöffneten Spalte bzw. des Systems der parallelen Spalten schied sich die hauptsächliche Menge der Erzmasse (Bleiglanz) im Gebiet der sich bildenden Dürrerz-Ausfällungen in der Steigungsrichtung der Lösungen aus, oder

2. die Spalte öffnete sich sukzessiv unterbrochen und die an Erzgehalt reichsten Portionen der Lösungen schieden Bleiglanz immer in den zuerst geöffneten, dem Süden nächstliegenden Gebieten aus.

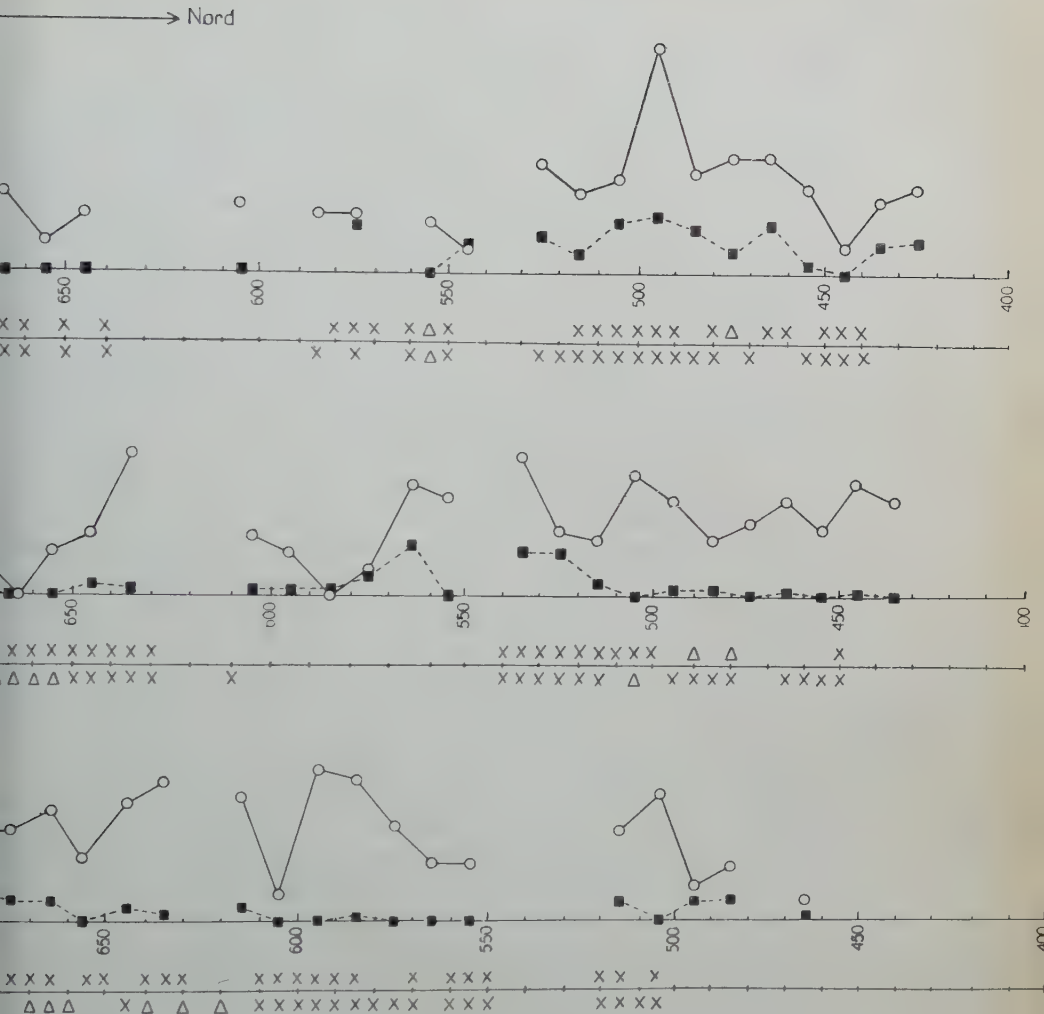
Nördliches Feld: Die im nördlichsten Teil liegenden Bleiglanz-Akkumulationen fallen wieder in die Gebiete großer Dürrerz-Akkumulationen. Besonders gut ist es im Abschnitt 39/S/440—530 m zu sehen (Abb. 5).

Zum Unterschied vom südlichen Feld weist hier nicht nur PbS (Abb. 3), sondern auch Dürrerz die Verschiebung des nördlichen Anfangs seiner Akkumulation in Richtung gegen Süden mit der Tiefe 1 Sohle auf. Hier ist es deutlich durch die Richtung des Eröffnens der Spalte gegeben. Wir befinden uns nämlich im nördlichsten *Randteil* des Adalbert-Hauptganges; das Öffnen der Spalten in der Zeit der Entstehung von Bleiglanz und Dürrerz war im Gebiet 530—600 m an der 39. Sohle schon sehr gering, wogegen das Öffnen in den entsprechenden Gebieten der 38. Sohle [38/S/530—600 m] sehr bedeutend war und gelangte im größeren Maße praktisch bis zur Lettenkluft, welche uns im Norden den Adalbert-Hauptgang begrenzt. Demgegenüber erreichte auf der 39. Sohle das Öffnen in der Zeit der Entstehung von Bleiglanz und Dürrerz nicht die Lettenkluft. Wir sehen also, daß sich die Maxima des Öffnens der Spalte in der Zeit der Entstehung von Dürrerz und Bleiglanz mit der zunehmenden Tiefe in diesem Falle in Richtung gegen Süden verschieben. Da Lösungen und Gase begreiflicherweise bei dem hydrothermalen Prozeß die Tendenz haben, in die Gebiete geringeren Druckes vorzurücken, ist klar, daß die Form des eröffneten Raumes auch die Steigungsrichtung der erzführenden Lösungen bedingte. Deshalb stiegen hier die Lösungen aus der Tiefe von Süden und deswegen kam es in den nördlichsten Abschnitten der 38. und 39. Sohle zur Entstehung der mit zunehmender Tiefe in Richtung gegen Süden fallenden Bleiglanz- und Dürrerz-Akkumulationen.









as  
wacke

des Adalbert-Hauptganges und der Vergleich deren Verlauf mit der Art des Nebengesteins.



Die analoge Verschiebung der PbS-Akkumulationen im südlichen Feld wurde vorher genetisch gewertet.

Außerdem geht aus dem Vergleich der Kurve von Dürrerz und Bleiglanz noch folgende wichtige Beobachtung hervor:

Südliches Feld (Abb. 4): An der 36. und 37. Sohle, besonders in den Gebieten 36 (S) 420—530 m, 37 (S) 700—780 m und bemerkenswert auch im kurzen Abschnitt 37 (S) 800—830 m weist die Bleiglanzkurve eine bedeutende Ähnlichkeit mit der Kurve von Dürrerz auf: *Bleiglangehalt steigt verhältnismäßig empfindlich mit der zunehmenden und sinkt mit der sinkenden Menge von Dürrerz*. Demgegenüber weist an der 38. Sohle im Gebiet 38/S/650—850 m die Bleiglanzkurve mit Rücksicht auf die Kurve des Dürrerzes *fast einen entgegengesetzten Verlauf* auf. Suchen wir die Erklärung dieser Erscheinung:

Von der Sohle Nr. 38 in Richtung gegen die Tiefe (wie wir weiter eingehend erklären werden) entsteht ein bedeutender Teufenunterschied, der die Zunahme des als Dürrerz zufuhrmäßig jüngeren erzlosen Quarzes in Richtung gegen die Tiefe vorstellt. Währenddem z. B. im nördlichen Feld der 38., besonders aber der 39. Sohle (Abb. 5) das Unterscheiden dieses erzlosen Quarzes vom Dürrerz meistens ungewöhnlich leicht war (bedeutend dunkles, erzreiches Dürrerz und ganz weißer, erzloser Quarz)<sup>1)</sup>, bedeutete deren Unterscheiden im südlichen Feld der 39. Sohle (und teilweise auch an der 38. Sohle-Süd) bestimmte Schwierigkeiten. Hier existierten nämlich Übergänge zwischen dem erzlosen Quarz und dem an Erz reichen Dürrerz in Form von verschieden grauen Quarzen mit verschieden geringem Gehalt an Erzmineralen. Die Existenz solcher Übergänge in einer kleineren Menge stellte ich auch fest und zeichnete sie im nördlichen Feld an der 38. Sohle (s. Abb. 22 im I. Teil der Arbeit) ein; hier gelang es, klar zu beweisen, daß es sich da um unterbrochenes Neuaufreißen und Neuausfüllen der Spalte handelte, währenddem im Dürrerz der Gehalt an Erzmineralen sank, so daß als erstes Produkt ein dunkles, an Erz sehr reiches Dürrerz und als letztes ein weißer erzloser Quarz war.

Aus der genetischen Diskussion der Makrotexturen (I. Teil) ging klar hervor, daß sich das Neuaufreißen der Spalten an verschiedenen Stellen des Ganges verschieden intensiv geltend machte und daß es an manchen Stellen zum Neuaufreißen überhaupt nicht kam, währenddem an anderen Stellen sich Produkte einer gewissen Zufuhrperiode ausschieden.

Nach diesen Ergebnissen und nach den diagrammatisch ausgetragenen Mächtigkeiten der Komponenten vermute ich folgendes:

Im Gebiet der 39. Sohle-Nord existierte im Vergleich mit der 39. Sohle-Süd ein relativ genügend langer Zeithiatus zwischen der Bildung des bleiglanzhaltigen Dürrerzes und der Ausscheidung des erzlosen Quarzes, währenddessen (des Hiatus) es zum wesentlichen Neu-

<sup>1)</sup> Vgl. Abb. 23 u. 24 im I. Teil der Arbeit, die von diesen Stellen stammen.

aufreißen der Spalte nicht kam<sup>1)</sup>. Deshalb schieden sich hier nicht die Übergangsglieder zwischen dem erzhaltigen Dürrerz und erzlosen Quarz aus.

Demgegenüber sind im südlichen Feld der 39. Sohle neben dem typischen, dunklen Dürrerz und weissen Quarz bedeutende Massen von Übergangsgliedern zwischen dem dunklen Dürrerz und weissen erzlosen Quarz vorhanden. Deren Vorhandensein gemeinsam mit den häufigen  $\beta$ -Grenzen in der Ausfüllung deutet an, daß es hier zum sukzessiven Aufreißen der Spalte in der Zeit zwischen Entstehung des typischen Dürrerzes und der Entstehung des typischen erzlosen Quarzes kam.

Beim Messen der Mächtigkeiten trachteten wir jene „Übergangsglieder“, in denen makroskopisch merkbare Einstreuungen von Bleiglanz und (c'd'er) Boulangerit waren, zum Dürrerz zu rechnen und die hellen Quarzmassen, in denen diese Pb-Komponenten nicht mehr merkbar waren, rechneten wir zum „erzlosen Quarz“.

Ich vermute, daß gerade infolge des Vorhandenseins der erwähnten Übergangsglieder zwischen Dürrerz und Quarz, die den selbständigen kurz nacheinanderfolgenden Zufuhrperioden angehören, Kurven von PbS und Dürrerz an der 38. Sohle-Süd (Abb. 4) einen übereinstimmenden Verlauf nicht aufweisen. An der 36. und 37. Sohle-Süd waren solche Übergangsglieder fast noch nicht vorhanden (der Teufenunterschied tritt wesentlich erst von der 38. Sohle ein) und deshalb weist die Kurve von Dürrerz und Bleiglanz bedeutende Analogien auf. An diesen Sohlen war nämlich in genügend langen Abschnitten z. B. eine symmetrische Ausfüllung mit Bleiglanz an der Seite und mit dem Dürrerz in der Mitte (voneinander durch  $\alpha$ -Grenze getrennt) vorhanden, die typisch aus ein und derselben Portion der Lösung entstand.

Ebenfalls an der 39. Sohle-Nord (Abb. 5) weist der Verlauf der Kurve von Bleiglanz eine bedeutende Analogie mit der Kurve von Dürrerz auf, was in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus der Grube andeutet, daß beide zusammen aus derselben Portion oder stellenweise evtl. aus einer kleinen Anzahl der kurz nacheinanderfolgenden Portionen der Lösungen (im Rahmen desselben Evolutionsstadiums — vgl. I. Teil) entstanden, deren Chemismus sich im Laufe der kurzen Zeit wesentlich nicht änderte.

#### Dürrerz — erzloser Quarz (Abb. 5):

Im nördlichen Feld geht aus dem Vergleich der Kurven maximaler Mächtigkeiten des Dürrerzes und des zufuhrmäßig jüngeren erzlosen Quarzes eine interessante Gesetzmäßigkeit hervor. Die Neueröffnung der Spalte, unbedingt notwendig für den Aufstieg der Lö-

<sup>1)</sup> Abgesehen von der Ausscheidung des alleinigen Eisenspates als Fortsetzung aus der Zeit des komplizierten Ausscheidungsprozesses von Dürrerz, während dessen Eisenspat als eine der Komponenten von Dürrerz kristallisierte (s. näher im I. Teil).





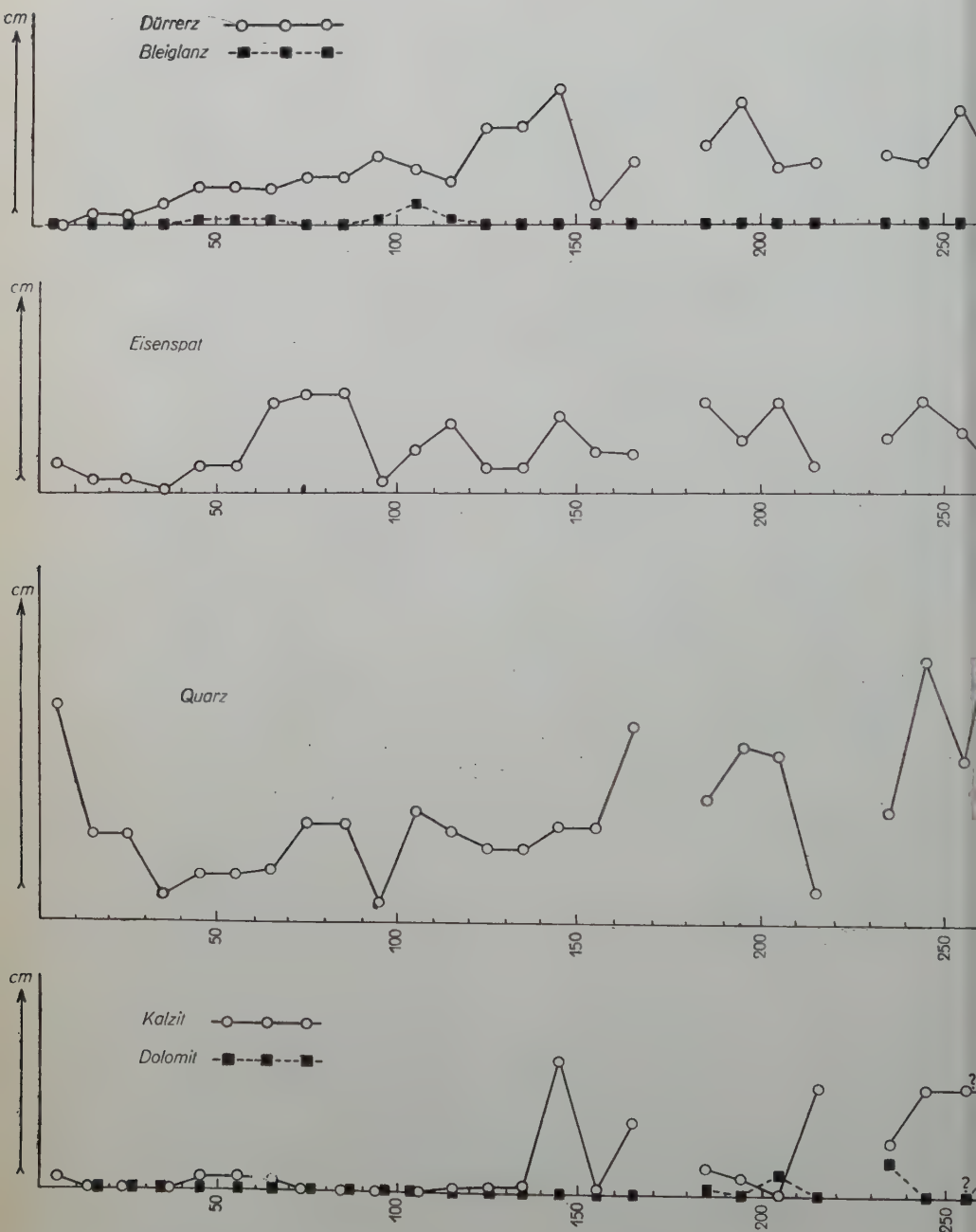
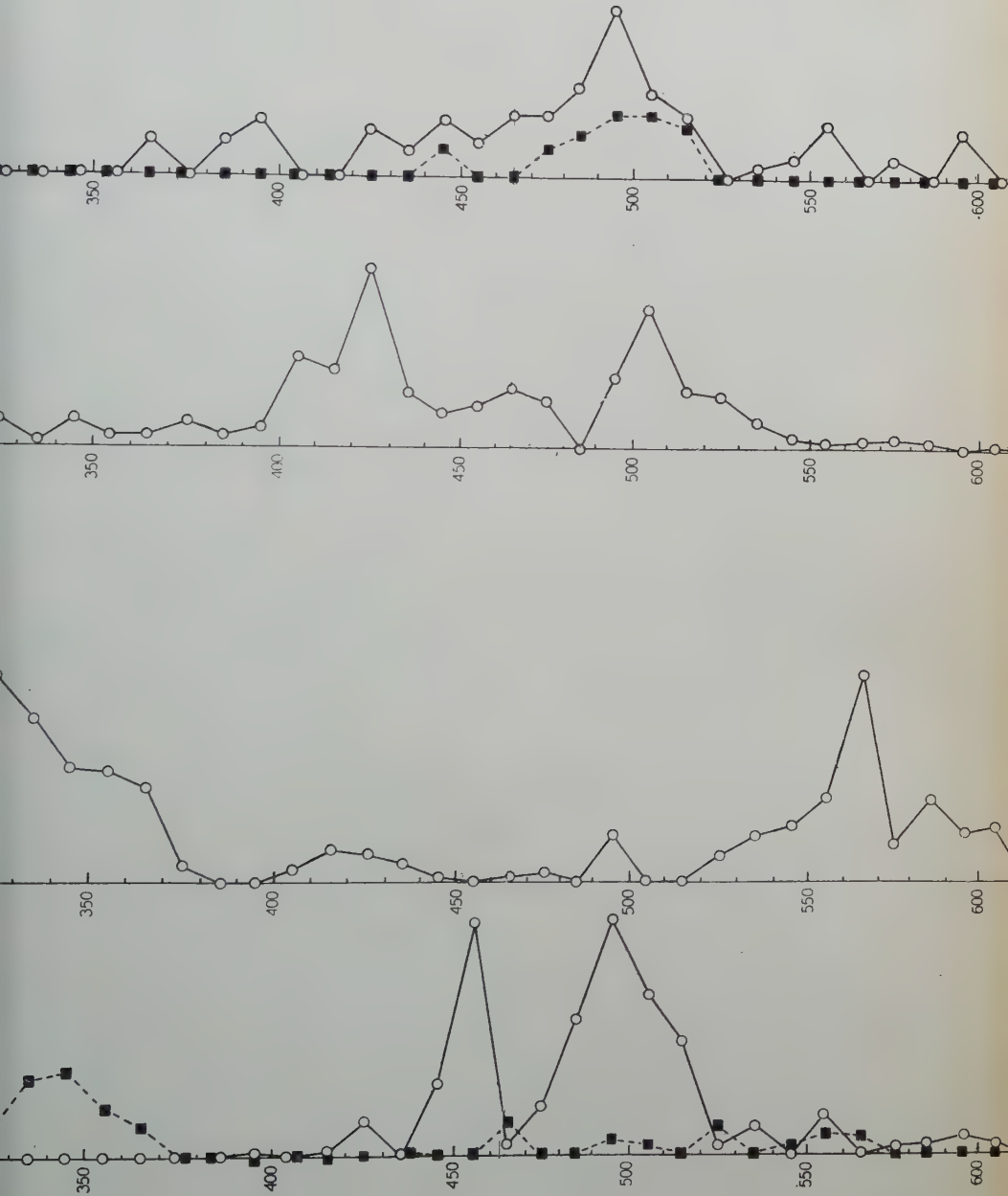


Abb. 5. Das Verfolgen des sukzessiven Neuöffnens der Spalte n  
an der 39. Sohle-Nord. Am ältesten ist die Bleiglanz-Dür

→ Nord



Die Mächtigkeiten der einzelnen Komponenten am Adalbert-Hauptgang  
 sind in der Tabelle angegeben. Die Kalzit- und Dolomit-  
 füllungen sind in der Tabelle angegeben. Näheres siehe im Text.



sungen, aus welchen der erzlose Quarz entstand. „wich“ typisch in dem Randgebiet des Adalbert-Hauptganges an der 39. Sohle der mächtigen Akkumulation von Dürrerz und Bleiglanz im Gebiet 39/N/380—520 m aus. Diese Neueröffnung entstand einerseits südlich, andererseits nördlich von dieser festen Akkumulation. Die südliche Öffnung war am mächtigsten und traf in einer großen Länge auch das Gebiet der dortigen Dürrerz-Ausfüllung.

#### Dürrerz — Eisenspat:

Die hauptsächliche Menge von Eisenspat ist zwar genetisch an Dürrerz und an die nach dem Ausscheiden von Dürrerz folgende Zeit gebunden, eine gewisse Menge schied sich jedoch später, erst nach dem erzlosen Quarz aus (vgl. J. Kutina 1955, Tab. 7 auf S. 311 und Abb. 38 u. 39 auf S. 295). Das Unterscheiden beider Eisenspate war beim Messen der Mächtigkeiten nicht durchführbar. Es ist deshalb nicht möglich, aus dem Vergleich der Kurven von Eisenspat und Dürrerz genetische Schlußfolgerungen zu ziehen. Im ganzen zeigt jedoch die Kurve von Eisenspat mit der Kurve von Dürrerz eine bestimmte Ähnlichkeit, ausgenommen jedoch die beiden Maxima im Gebiet 39/N/390—540 m, deren Existenz eben durch das Vorhandensein zweier verschieden-altrigen Eisenspate bedingt sein könnte.

#### Dürrerz — Kalzit (Abb. 5):

Nördliches Feld der 39. Sohle: Es ist ungewöhnlich interessant, daß währenddem die Neueröffnung der Spalte vor der Entstehung des erzlosen Quarzes der großen Akkumulation von Dürrerz im Gebiet 39/N/380—530 m „auswich“, die Öffnung der Spalte vor der Entstehung des Kalzites im Gegenteil an diesen Stellen eintrat. Ich erkläre es mir auf diese Weise:

Nach Entstehung des Dürrerzes war die Öffnung der Gebiete benachbart mit dem breit geöffneten und mit festem Dürrerz ausgefülltem Teil der nordsüdlichen Spalte leichter als das weitere Öffnen an den alten, schon früher bereits geöffneten und mit Dürrerz ausgefüllten Stellen. Deshalb wich die Öffnung der Spalte der Dürrerz-Akkumulation aus und es schied sich Quarz nördlich und südlich von ihr aus. Da dieser Vorgang die Entstehung von mächtigen Massen  $\text{SiO}_2$  bedingte, hörten diese südlich und nördlich von der Dürrerz-Akkumulation gelegenen Gebiete auf, gegen die Neuöffnung relativ labiler zu sein. Deshalb trat das Neuöffnen (jüngstes) wieder an den alten Stellen im Gebiet der Dürrerz- und Bleiglanz-Ausfüllung ein.

Bei Kalzit beobachten wir ähnlich wie bei Dürrerz, daß das mächtige Öffnen an der 38. Sohle praktisch bis zur Lettenkluft eintrat, was an der 39. Sohle schon nicht mehr der Fall war. Mit der Tiefe 1 Sohle überträgt sich deren nördlicher Beginn auch in Richtung gegen Süden.



Die Lösungen stiegen auch in diesem letzten Evolutionsstadium aus der Tiefe in Richtung von Süden!

Aus dem Angeführten sehen wir gleichzeitig, daß die Randteile der Erzgänge zum Studium der Richtung des Öffnens von Spalten gut geeignet sind.

#### Allgemeine Erwägungen:

Die Verschiebung der nördlichen Anfänge von Mineral-Akkumulationen mit der Tiefe 1 Sohle (d. i. mit der Tiefe ca. 50 m) in Richtung gegen Süden betrug im nördlichen Feld vor der Lettenkluff:

bei Bleiglanz . . . . . ca. 90 m

(merkbar auch im südlichen Feld beim Vergleich der Sohlen Nr. 36 u. 37)

bei Dürrerz . . . . . ca. 80 m

bei Kalzit . . . . . ca. 90 m

Für die allgemeine Diskussion werde ich den Wert 90 m annehmen. Diesem Wert würde die Steigungsrichtung der Lösungen unter dem Winkel ca. 30° entsprechen. An der Kurve der Mächtigkeiten von Bleiglanz erkannten wir, daß die Hauptmaxima der Akkumulationen voneinander weniger (ca. 60 m) entfernt sind, als die Verschiebung ihrer nördlichen Anfänge mit der Tiefe 1 Sohle beträgt. Dem Wert 60 m entspricht der Aufstieg der Lösungen unter dem Winkel ca. 40°. Weder bei Dürrerz noch bei Kalzit äußerte sich dieser Effekt deutlich im südlichen und nördlichen Feld. Ich erkläre mir dies folgendermaßen:

Wenn sich die Spalte eröffnet und sich aus der in sie eindringende Lösung nur ein Mineral ausscheidet (z. B. Kalzit), füllt es diese Spalte aus und die Kurven seiner Mächtigkeiten (im Falle, daß das gegebene Mineral diese Spalte vollständig ausfüllte) stellen nur Änderungen in dem Öffnen dieser Spalte vor und wir können aus ihnen die Richtung des Öffnens der Spalte deduzieren. Da die Lösungen in die sich öffnenden Spalten eindringen, ist dadurch auch die Steigungsrichtung der Lösungen festgehalten, jedoch nicht jene, unter der die Lösungen die Tendenz hätten, zu steigen, wenn die Spalte in der ganzen Nordsüdfläche sich geöffnet hätte. Wir können nicht erwarten, daß die Maxima der Haupt-Akkumulationen der monomineralen Ausfüllung etwas anderes als maximale Mächtigkeiten der Öffnung der Spalte vorstellen könnten.

Haben wir im Gegenteil die Kurve der maximalen Mächtigkeiten zweier Komponenten, welche ein und derselben Zufuhrperiode angehören (evtl. von Stelle zu Stelle einigen kurz nacheinanderfolgenden Zufuhrperioden, die wir mit Recht in ein Evolutionsstadium zusammenfassen; vgl. J. K u t i n a 1955), dann können wir folgende Möglichkeit erwägen:

Das Mineral A (im gegebenen Fall Bleiglanz), welches im Rahmen der sich bildenden und überwiegenden Komponente B entstand (evtl.

des Komplexes der Komponenten, im gegebenen Fall Dürrerz)<sup>1)</sup>, konnte sich in der Masse der Komponenten B wenigstens teilweise in der Richtung lokalisieren, in welcher die Lösungen die Tendenz hätten, aufzusteigen, wenn die nordsüdliche Spalte in der ganzen Fläche gleichmäßig eröffnet wäre. Da die Steigungsrichtung der Lösungen in erster Reihe durch die Richtung der Öffnung der Spalte „gerichtet“ war, ist es wahrscheinlich, daß die Richtung nach der „Tendenz“ der Steigung demzufolge im Inneren der Spalte beeinflußt ist und daß wir deshalb nur eine ihr näherliegende Richtung feststellen.

Ob die Tendenz der Lösungen in einer einigermaßen steileren Richtung aufsteigen (unter dem Winkel von ca.  $40^\circ$ ) als die Richtung des Öffnens der Spalten, ist (Winkel ca.  $30^\circ$ ) durch bloßen Kompromiß zwischen der Richtung des Eindringens der Lösungen in die tektonisch zu eröffnenden Räume (als in die Gebiete niedrigeren Druckes) und zwischen der vertikalen Richtung, unter der normal die flüchtigen Bestandteile nach oben entweichen, gegeben ist oder ob dies durch die Impulse direkt von seiten des magmatischen Herdes verursacht war, bleibt mir vorläufig unklar<sup>2)</sup>. Ich glaube, daß die Erweiterung der analogen Forschung zur Lösung der Metallogenese des ganzen Píbramer Gebietes nähere Erklärung bringen könnte.

Es ist nicht notwendig, anzunehmen, daß die Richtung der Öffnung der Spalten und die Steigungsrichtung der erzführenden Lösungen ganz unverändert im ganzen Profil des studierten Erzganges blieben. Stellen wir uns z. B. vor, daß die an Erzgehalt reichen und aus der Tiefe unter dem Winkel von ca.  $40^\circ$  aufsteigenden Portionen von Lösungen im nördlichsten Teil der 38. Sohle auf die Lettenkluft [unweit 38/N/620 m] „stießen“, die älter als der Adalbert-Hauptgang ist (und sie quer im Norden begrenzt), können wir erwarten, daß hier entweder die Unterbrechung der Steigung von Lösungen oder die Änderung der Richtung ihrer Steigung eintrat, das ist, daß die Lösungen, soweit die Spalte in höheren Gebieten geöffnet war oder sich öffnete, weiter viel steiler durch den Einfluß der Existenz der *Lettenkluft* emporstiegen.

Aus alten literarischen Daten, hauptsächlich dank den Publikationen von F. B a b á n e k (1871) und F. P o š e p n ý (1872), erfahren wir, daß die Erzgänge des Birkenberger Erzreviers (unter die auch der hier beschriebene Adalbert-Hauptgang gehört) in den oberen Horizonten in ihrem nördlichsten Teil, in der Nähe der Lettenkluft, an Erz-

<sup>1)</sup> Beim Studium der Makrotexturen verhält sich Dürrerz als Einheit; seine Komponenten sind zufuhrmäßig gleichaltrig (vom Standpunkt der Kristallisation weisen sie jedoch die Ausscheidungsfolge aus).

<sup>2)</sup> Das Kriterium, welches gegen die theoretisch in Erwägung gezogene Einwendung spricht, ob vielleicht das Verschieben der Mineral-Akkumulationen mit zunehmender Tiefe in der Richtung gegen Süden nicht durch eine Verschiebung der Lagerstätte als Ganzes aus ihrer ursprünglichen Lage verursacht ist, wird im Kapitel B, II diskutiert.

gehalt am reichsten waren und daß sie in der Richtung gegen Süden von der Lettenkluft allmählich ärmer wurden. F. Po š e p n ý (1872) benannte diese von B a b á n e k (1871) beobachtete und beschriebene Gesetzmäßigkeit „*Adelsgesetz des Příbramer Reviers*“. Und aus meiner Forschung geht nun hervor, daß die heutigen tiefsten Horizonte im Gegenteil (die Sohlen Nr. 36—39 der Grube Anna) am reichsten an Erzgehalt im südlichen Gebiet des Adalbert-Hauptganges sind, währenddem die nördlichen Abschnitte dieses Ganges an Erz als Ganzes viel ärmer sind. Dabei stellten wir fest, wie oben eingehend erklärt wurde, daß sich die hauptsächlichlichen PbS-Akkumulationen im Gebiet der studierten Sohlen mit zunehmender Tiefe in Richtung gegen Süden übertragen. Unter Anwendung der Angaben von F. B a b á n e k (1871) und F. P o š e p n ý (1872) (in späteren Jahren besonders von A. H o f m a n n 1903 wiederholt) können wir also für den Adalbert-Hauptgang als Ganzes folgende Gesetzmäßigkeit aussprechen:

*Der hauptsächlichliche Erzgehalt (vor allem durch Bleiglanz repräsentiert) verschiebt sich mit der Richtung in die Tiefe im ganzen vertikalen Profil des Adalbert-Hauptganges in Richtung gegen Süden.* In den oberen Sohlen äußert sich dies durch Anhäufung des hauptsächlichlichen Teiles des Erzgehaltes in den der Lettenkluft näheren Gebieten (durchschnittliches Reichwerden des Ganges in Richtung zur Lettenkluft), wogegen sich in den tiefsten Horizonten der hauptsächlichliche Teil des Erzgehaltes an den von der Lettenkluft mehr entfernten Stellen lokalisierte (die südlichen Abschnitte des Adalbert-Hauptganges sind als Ganzes in den heutigen tiefsten Horizonten — Sohlen Nr. 38 u. 39 — viel reicher als die nördlichen der Lettenkluft näherliegenden Abschnitte).

Diesen Vergleich kann man jedoch auch eingehender durchführen: Wenn wir die große PbS-Akkumulation des südlichen Feldes der 37. Sohle [37/S/580—500 m] unter dem oben begründeten 40°-Winkel der Steigung der Lösungen in Richtung nach oben<sup>1)</sup> übertragen, gelangen wir an der 28. Sohle in die Mitte des Ganges und an der 18. Sohle schon in das der Lettenkluft nahe Gebiet. Und die 18. Sohle fällt gerade in das Gebiet der Sohlen, für die F. B a b á n e k (1871) die Gesetzmäßigkeit aussprach, die von P o š e p n ý (1872) „*Adelsgesetz des Příbramer Reviers*“ benannt wurde, ohne daß er damals ahnte, daß sich der Erzreichtum mit zunehmender Tiefe durch sein Hauptmaximum in Richtung gegen Süden verschieben und daß das von ihm ausgesprochene „*Adelsgesetz*“ nur für die oberen Horizonte gelten wird.

In die, im vorzüglich resultierenden Vergleich sehe ich die weitere Beglaubigung der Deduktion, daß die erzführenden Lösungen wirklich den Erzgehalt aus der Tiefe in Richtung von Süden herbeiführten.

<sup>1)</sup> Ohne daß wir allerdings vermuteten, daß eben diese PbS-Akkumulation sich notwendigerweise bis in das Niveau der 18. Sohle fortsetzen muß.



c) Frage des Einflusses des Nebengesteins auf das Ausscheiden der Minerale

Aus vielen Arbeiten ist schon längst bekannt (vgl. R. K e t t n e r 1918, 1925; B. S t o č e s 1934 u. a.) und durch bekannte Lehrbücher über Erzlagerstätten übernommen (vgl. H. S c h n e i d e r h ö h n 1941), daß der günstige Einfluß auf die Lokalisation der Erzgänge im Příbramer Gebiet Diabasgänge hatten. Es handelt sich um den Einfluß tektonischer Art: Das Öffnen der Spalten, welches das Steigen der erzführenden Lösungen ermöglichte, trat vor allem an den alten, früher schon eröffneten und mit Diabasgängen ausgeheilten Stellen ein. Es kam also zum Neuöffnen der Spalten, das sich auch weiterhin während der Entwicklung des Erzganges wiederholte (s. J. K u t i n a 1955 mit der Zitation älterer Literatur). Das Neuöffnen trat, wie bekannt, inmitten des Diabasganges oder an dessen Berührung mit dem umliegenden, sedimentären Gestein ein.

Nun liegt vor uns jedoch ein weiteres Problem:

Bei der Feststellung der Steigungsrichtung der Lösungen wandten wir als Kriterium das Verschieben der Mineral-Akkumulationen mit zunehmender Tiefe in Richtung gegen Süden an. Soweit ein solches Verschieben die monominerale Ausfüllung betraf, welche einer selbstständigen Zufuhrperiode angehörte (z. B. Kalzit oder erzloser Quarz), war es merkbar, daß es sich um eine Erscheinung, klar durch die Richtung der Öffnung der Spalte bedingt, handelt, welche den Raum bestimmt, in den die Lösungen aufsteigen sollen. Im Falle der bimineralen Ausfüllung (Bleiglanz + Dürrerz)<sup>1)</sup>, in der sich eine der Komponenten (Bleiglanz) in der Masse der zweiten Komponente (Dürrerz) auch auf die Weise lokalisierte, daß ihre Hauptmasse sich mit der zunehmenden Tiefe in Richtung gegen Süden überträgt, wobei aber ihre Begrenzung nicht durch die Form der Spalte gegeben ist, zeigt sich als unbedingt notwendig, zu verfolgen, ob diese Raumorientierung der Erzakkumulation (im gegebenen Fall des Bleiglanzes) nicht durch übereinstimmende Orientation irgendeiner Gesteinsart verursacht ist, welche auf die Ausscheidung der gegebenen Komponente Einfluß hatte. Anders gesagt handelt es sich darum, ob das Verschieben der Bleiglanz-Akkumulationen mit der zunehmenden Tiefe in Richtung gegen Süden nicht durch physikal-chemischen Einfluß ähnlich fallender Lagen irgendeines Nebengesteins verursacht ist, ohne daß die Lösungen aus der Tiefe von Süden aufstiegen.

Als Nebengestein des Adalbert-Hauptganges im studierten Gebiet kommt hauptsächlich *Diabas* und *Grauwacke* in Frage. Im Gebiet der Grauwacken stoßen wir stellenweise auf Einlagen von *Grauwackenschiefern*, und nur im nördlichsten Teil der 38. und 39. Sohle stellte

<sup>1)</sup> Daß sich Dürrerz beim makroskopischen Studium der Ausscheidungsfolge als Einheit äußert, wurde im I. Teil (J. K u t i n a 1955) begründet.

ich auch *Konglomerate*<sup>1)</sup> fest, welche in die Grauwacken übergehen.

Die Identifikation des Nebengesteins aus der Nachbarschaft des Erzganges führte ich für das studierte Gebiet der 36. bis 38. Sohle-Süd und für die 38. und 39. Sohle-Nord durch. In diesen Gebieten verläuft der Adalbert-Hauptgang am häufigsten durch den Diabas allein oder an der Grenze des Diabasganges mit umliegender Grauwacke; nur lokal verläuft er manchmal allein durch die Sedimente. Das Gestein ist gewöhnlich in der Nachbarschaft des Ganges oft sehr stark hydrothermal verändert und dessen makroskopische Unterscheidung ist nicht nur im Schacht, sondern auch an der Erdoberfläche oft praktisch undurchführbar. Für die Bewältigung der gegebenen Aufgabe wählte ich deshalb folgenden Vorgang:

In dem ganzen studierten Gebiet der 36. bis 39. Sohle-Süd und an der 38. und 39. Sohle-Nord entnahmen wir systematisch das Gestein in den Abständen von 5 m aus der östlichen und westlichen Nachbarschaft des Ganges und bei den Stufen, die man nicht makroskopisch bestimmen konnte, wurde die Identifikation mikroskopisch durchgeführt. In das vertikale Profil der einzelnen Sohlen wurde dann die Gesteinsart eingetragen und der Vergleich mit den Kurven der Mächtigkeiten einzelner Komponenten durchgeführt. Aus diesem Vergleich geht u. a. hervor:

1. Große Bleiglanz-Akkumulationen sind wie an den Stellen, wo der Erzgang praktisch inmitten des Diabasganges allein verläuft [z. B. 36/S/520—450 m], als auch an den Stellen, wo der Gang am Kontakt des Diabases mit der umliegenden kambrischen Grauwacke vorkommt, vorhanden [z. B. 37/S/750—700 m oder 38/S/830—750 m].

2. Wenn wir die diskutierte Verschiebung der Bleiglanz-Akkumulationen mit der Art des Nebengesteins vergleichen [in Abb. 2 Verschiebung des nördlichen Anfanges der Akkumulation 37/S/510—580 m gegenüber der entsprechenden Akkumulation der 36. Sohle und in Abb. 3 eine ähnliche Verschiebung der PbS-Akkumulation vor der Lettenkluft], sehen wir, daß die Verschiebung der PbS-Akkumulationen nicht durch die Existenz irgendeines Gesteinstreifens verursacht wird, welcher auf Grund des physikal-chemischen Einflusses das Ausscheiden des Bleiglanzes gerade in dieser Richtung verursachen würde.

Nach den unter 1. und 2. angeführten Beobachtungen können wir also sagen, daß aus dem Vergleich der Kurven des Bleiglanzes mit der aufgetragenen Art des Nebengesteins keine Angaben hervorgehen, welche das Anwenden der Verschiebung der Bleiglanz-Akkumulationen bei der Diskussion der Steigungsrichtung der Lösungen abschwächen würden.

Neben dieser Schlußfolgerung kann noch auf einige Nebenbeobachtungen aufmerksam gemacht werden:

<sup>1)</sup> Auf deren Vorkommen wurde ich liebenswürdigerweise durch Herrn Ing. J. B a m b a s aus Pífibram aufmerksam gemacht.



1. In zwei langen Abschnitten [38/S/835—620 m, 37/S/855 bis 655 m] verlief der Erzgang am Kontakt des Diabasganges mit der umliegenden Grauwacke. In diesen beiden Gebieten waren mächtige Bleiglanz-Akkumulationen vorhanden (genetisch mit Dürrerz verbunden). Es ist dies zweifellos dadurch bedingt, daß diese Stellen sehr günstig zum Neuöffnen der Spalte waren und dadurch, daß sie vor der Entstehung des Bleiglanzes und Dürrerzes durch keine andere Mineralausfüllung gefüllt waren.

2. Und im Gegenteil dort, wo der Gang im langen Abschnitt durch Diabas allein verlief, kam es nur an manchen Stellen zur Entstehung mächtiger PbS-Akkumulationen [z. B. 36/S/530—420 m], währenddem es an anderen Stellen nicht der Fall war [z. B. 39/N/200—400 m].

## II. Einseitige Überkrustung älterer Kristalle mit jüngeren Aggregaten in den Hohlräumen

### a) Übersicht der Problematik nach der Hauptliteratur

Schon eine Reihe von Forschern wandte ihre Aufmerksamkeit zu der Erscheinung, daß Kristalle oder Kristallaggregate manchmal in den Hohlräumen an ältere Kristalle bloß von einer bestimmten Seite anwuchsen.

W. H. Newhouse (1941) kam auf Grund des Experimentes zu der Schlußfolgerung, daß auf jedem Körper, der als Widerstand der sich bewegenden Lösung wirkt, maximale Stoff-Fällung an der der Richtung der Lösungsströmung zugewandten Seite des Körpers eintritt:

„Any body that acts as a jaffle to a portion of a moving precipitating solution receives the maximum precipitation on the stoss side“ (W. H. Newhouse 1941, p. 617).

Auf Grund des Erwähnten interpretiert er Kristalle, die ausschließlich oder überwiegend von einer Seite mit der Kruste des jüngeren Minerals bedeckt sind, so, daß die Steigung der Lösungen in der Richtung vor sich ging, gegen die jene Seite der Kristalle gewandt ist, welche der jüngere Bestandteil bedeckt.

In seiner Arbeit läßt Newhouse die Möglichkeit zu, daß sich die Schnelligkeit des Fließens der Lösungen vielleicht bedeutend bei der Entstehung der Lagerstätten verschiedenen Types ändern kann und daß die Geschwindigkeit bei manchen Typen der Null gleich sei, so daß das „Gravitationsanwachsen“ (*gravitational overgrowth*) für solche Fälle der Mineralisation charakteristisch werden kann. In diesem Zusammenhang zitiert er Fälle, die von E. S. Bastin (1931) beschrieben wurden.

Mehr als mit dem Anwachsen der Aggregate auf ältere Kristalle befaßt sich W. H. Newhouse mit der *Orientation verzerrt entwickelter Kristalle* in den Hohlräumen als mit dem Kriterium für die Feststellung

der Steigungsrichtung der Lösungen. Seine Ausführungen stützt der Autor auf Experimente, die er zwischen Cellophanplättchen unter dem Mikroskop vornahm. Er gelangt zur Schlußfolgerung, daß in der sich bewegenden Lösung der Kristall am schnellsten an der Seite wächst, die gegen die Richtung des Fließens liegt:

„In a moving solution a crystal grows most rapidly on the side that faces the direction of flow“ (W. H. Newhouse 1941, p. 612).

R. E. Stoiber (1946) löste mit Hilfe der Kriterien von W. H. Newhouse (1941) die Steigungsrichtung der Lösungen an den Erz-lagerstätten Picher Field in dem bekannten Tri State-Bezirk. Als Kriterien verfolgte er hauptsächlich das asymmetrische Wachstum der Kristalle und die Position der Kristalle an den Wänden und an der Decke der Hohlräume. Er legt uns auch die Beobachtungen über die Position der anwachsenden Aggregate an ältere Kristalle vor.

Die Diskussion der Strömungsrichtung der Lösungen teilte Stoiber in die Feststellung der horizontalen Komponente und in die Feststellung der vertikalen Komponente ein. Aus dem Ergebnis des Studiums der horizontalen Komponente deduzierte er die Richtung, nach der die Lösungen herkamen. Bei der Feststellung der vertikalen Komponente kam er jedoch zu einem unerwarteten Ergebnis: alle Beobachtungen, im Sinne von W. H. Newhouse bewertet, deuteten an, daß die Lösungen von oben nach unten strömten. Zu diesem Ergebnis stellt sich der Autor selbst kritisch und zieht eine Nullbewegung oder eine sehr langsame Bewegung der Lösungen und infolgedessen das Gravitationsansetzen in Erwägung.

Die Schlußfolgerungen von Newhouse sowie Stoiber wurden in der Literatur kritisiert.

M. C. Bandy (1942) verglich die Angaben von Newhouse mit den eigenen Beobachtungen am Material von der Lagerstätte Llallagua (Bolivien). Er führte an, daß er eine Reihe von Jahren das exzentrische Wachstum der Quarzkristalle und das ungleichmäßige Bedecken eines Minerals durch das andere als Kriterium zur Bestimmung der Steigungsrichtung der Lösungen anwandte, jedoch in einer ganz entgegengesetzten Interpretation als Newhouse. Es besteht kein Zweifel, daß die erzführenden Lösungen in Llallagua aus der Tiefe kamen und dagegen kommt das *Anwachsen der Kruste jüngerer Aggregate an die älteren Kristalle immer an der Seite der Kristalle, die von der Steigungsrichtung abgewandt ist*, vor. Bandy erklärt dies durch das *Gravitationsabsetzen* und nicht durch die Strömung der Lösungen.

D. P. Grigorjew (1947) vermutet, daß beide Faktoren, die Strömung der Lösung sowie die Gravitation (mit Konvektionsströmen), auf das Wachstum der Minerale einen unzweifelhaften Einfluß haben. Theoretisch besteht nach Grigorjew die Möglichkeit in der Natur, dem ersten sowie dem zweiten Fall zu begegnen. In seiner Behandlung

widmet sich Grigorjew den Beweisen der *Gravitation* und zitiert ältere Literatur.

Die Abhängigkeit des asymmetrischen Wachstums der Kristalle von der Strömung der Lösungen, beschrieben von Newhouse und Stoiber, und von demselben Faktor nach Newhouse bedingtes einseitiges Anwachsen der Aggregate an ältere Kristalle, hält Grigorjew nicht als bewiesen. Er verweist auf die Arbeit von G. G. Lemlein (1941), welcher die Asymmetrie der Quarzkristalle durch die Abhängigkeit zwischen ihrer Position im Gang und den *Konvektionsströmen* erklärte; und da die Konvektionsströme der Gravitation unterliegen, kann man, im großen und ganzen, schreibt Grigorjew, „über die Beziehung der Asymmetrie der Kristalle mit der Wirkung der Gravitationskraft“ sprechen.

D. P. Grigorjew selbst bringt ein ausgezeichnetes Kriterium zugunsten der Erläuterung von Anwachsen jüngerer Aggregate an ältere Kristalle vom Gesichtspunkt der Gravitationstheorie: An die Kristalle des Bergkristalls der Berezovschen Lokalität am Ural wächst die Kruste des jüngeren Ankerits und des noch jüngeren Quarzes ausschließlich oder überwiegend von der Seite an, welche schon früher mit tektonischen Quarzbruchstückchen bedeckt war, die an diese Stellen durch Einfluß der Erdschwere fallen mußten!

In seiner Arbeit erwähnt Grigorjew eine sehr wertvolle Ansicht über die Möglichkeit der Anwendung der oben angeführten Erscheinungen, die durch die Wirkung der Erdschwere entstanden, als Kriterien zur Bewertung, *ob bei dem in situ beobachteten Objekt oder bei der Lagerstätte als Ganzes seit der Zeit der Entstehung einige Abweichungen von der ursprünglichen vertikalen Richtung eintraten.*

#### *b) Eigene Beobachtungen und Erwägungen*

Im Falle des Adalbert-Hauptganges besteht kein Zweifel, daß es sich um *aszendente Lösungen* handelte. Auf Grund der Eröffnungsrichtung der Spalten und der Verteilung der Mineral-Akkumulationen in den Spalten gelangten wir sogar zu der Schlußfolgerung, daß *die Lösungen aus der Tiefe in Richtung schief von Süden unter dem Winkel von ca. 40° aufstiegen.* Bei der Durchführung dieser Untersuchung verzeichnete ich mir in der Grube auch einige Beobachtungen aus den Hohlräumen, die auch einigermaßen zur Diskussion der oben zitierten Widersprüche in der Literatur beitragen können, denn sie stammen aus dem Erzgang, bei dem wir die Steigungsrichtung der Lösungen durch eine andere Methode festgestellt haben.

Ich berücksichtigte bloß das einseitige Anwachsen jüngerer Aggregate an ältere Kristalle. Die exzentrische Entwicklung der Quarzkristalle, an welche die jüngeren Aggregate am häufigsten einseitig anwachsen, war in den studierten Hohlräumen nicht merkbar und konnte deshalb als Kriterium nicht angewandt werden.



In den studierten Teufelniveaux pflegen die Hohlräume in der Ausfüllung des Adalbert-Hauptganges nicht häufig zu sein und größtenteils erreichen sie nicht bedeutendere Ausmaße. Die relativ größten Hohlräume kommen einerseits im erzlosen, zufuhrmäßig als Dürrerz jüngeren Quarz und andererseits im Eisenspat vor.

In den Quarzhohlräumen sowie in den Eisenspathohlräumen kamen als jüngere, anwachsende und für unser Studium sich eignende Bestandteile, nur Dolomit und Kalzit in Betracht.

Im Zusammenhang mit der Umgebung war es oft deutlich, daß die Karbonatkristalle in den Quarz- oder Eisenspathohlräumen zufuhrmäßig jünger sind und daß sie in den Hohlräumen aus den neu eindringenden Portionen der Lösungen auskristallisierten (z. B. Kristalle des Kalzits, die sich in den Eisenspathohlräumen befinden und der gleichzeitig die Ausfüllung der Spalte bildet, die den Eisenspat quer durchbricht).

Da es sich ausschließlich um Hohlräume und keinesfalls um ausgedehnte, freie Räume in der Spalte handelt, ist leicht vorauszusetzen, daß der Zugang der Lösungen in die Hohlräume durch Öffnungen geleitet war, durch welche die Lösungen in die Hohlräume eindringen. Wenn wir erwägen, daß die Orientierung und der Verlauf dieser Öffnungen, kompliziert durch ihre evtl. Verbindung, bedeutend unregelmäßig sein können, bin ich a priori geneigt, vorauszusetzen, daß die Beeinflussung der Steigungsrichtung der Lösungen durch die „Innengängöffnungen“ wesentlich vor sich gehen mußte.

Aus den wenig vorhandenen Hohlräumen wurden fünf größere gewählt, von denen die ersten drei nicht 30 cm überstiegen.

An drei Stellen [39/S/120—110 m; 38/N/250—270 m; 38/S/250—270 m) wiederholte sich deutlich die Erscheinung, daß *das Karbonat (Dolomit und Kalzit) sich an die Seite der in den Hohlraum ragenden Quarzkristalle ansetzte, die in Richtung zur Erdoberfläche gewandt war.* Dieses selektive Ansetzen der Karbonatkruste ist sehr schön auf Abb. 6 u. 7 sichtbar.

Im Gebiet 38/N/275—305 m war auch das selektive Anwachsen von Dolomit und Kalzit an die Seite der Eisenspatkristalle, die zur Erdoberfläche gerichtet war, sichtbar.

An der Stelle 39/N/270—260 m, wo der erzlose Quarz die größte Mächtigkeit erreichte, hatte ich die Möglichkeit, einen ca. 1 m in Richtung des Ganges gedehnten Hohlraum durchzusehen. In ihn ragten kleine Quarzkristalle und an sie wuchs zufuhrmäßig jüngeres Karbonat an (Krusten von Dolomit und an ihm verstreute Kalzitkristalle). Es war sichtbar, daß die Dolomitkruste selektiv an die obere Seite der Kristalle anwuchs, die schief zur Erdoberfläche gewandt war (mit der Neigung senkrecht zur Richtung aus der Tiefe von Süden unter dem Winkel von ca. 45°). Anders gesagt, setzte sich mit Rücksicht





Abb. 6



Abb. 7

Abb. 6 u. 7. Einseitige Überkrustung der Quarzkristalle durch jüngere Karbonate als Ergebnis des Gravitationsansetzens der Karbonate in den Quarzhöhlräumen. Abb. 6 stellt die Ansicht auf die untere im Grunde nicht überkrustete Kristallseite des Quarzes vor und Abb. 7 die Ansicht auf die Seite der Kristalle, welche im Hohlraum in Richtung gegen die Erdoberfläche gewandt war und an der das Gravitationsansetzen der Karbonatkruste eintrat (bes. Dolomit).

auf die festgestellte Steigungsrichtung der Lösungen<sup>1)</sup> die Dolomitkruste an die Leeseite der Quarzkristalle an.

Wenn wir vermuteten, daß diese fünf oben beschriebenen Wachstumserscheinungen durch die Steigungsrichtung der Lösungen bedingt wurden, von der wir wissen, daß sie aus der Tiefe schief von Süden unter dem Winkel von ca. 40° vor sich ging, müßten wir auch annehmen, daß das Kriterium von Newhouse, welches sich auf das Anwachsen der einen Bestandteile auf die anderen bezieht (beim Strömen der Lösungen), in einem ganz entgegengesetzten Sinn gilt.

Ich will nicht die Gültigkeit der Kriterien von Newhouse für die Naturbedingungen bestreiten, soweit es sich um die Kristallisation während der genügend strömenden und abfließenden Lösung handelt. Wie schon eine Reihe von Autoren, einschließlich Newhouse selbst, aufmerksam machten, kann die Kristallisation jedoch aus den Lösungen entstehen, deren Bewegung schon sehr gering ist oder welche schon praktisch statisch sind, so daß sich die Gravitationskraft bei der Ausscheidung geltend machen kann.

Mit Rücksicht besonders auf die Diskussion von D. P. Grigorjew vermute ich, daß die vom Adalbert-Hauptgang beschriebenen Fälle durch die Wirkung der Gravitationskraft bei der Kristallisation entstanden, wobei im letzten Fall höchstwahrscheinlich durch die Wirkung der Konvektionsströme die Bedeckung jener Kristallteile entstand, welche zufällig genug gut mit der Leeseite in bezug auf den festgestellten Aufstieg der Lösungen übereinstimmen. Durch die Beobachtung im Schacht nehme ich nicht an, daß dies durch tektonische Abweichung eines Teiles des Ganges aus der ursprünglichen Position um 45° verursacht werden konnte. Die Diabasgänge und die an sie gebundenen Erzgänge sind im Gegenteil jünger als die tektonischen Vorgänge, welche die Verschiebung der Gesteinsschollen im Gebiet, welches der Adalbert-Hauptgang durchtritt, verursachten (s. das schöne Profil in der Arbeit von K. Kettner 1918 b).

Im Gegenteil kann das selektive Ansetzen der Karbonatkruste, die an der Kristallseite zur Erdoberfläche zugewandt ist (vier von fünf beschriebenen Fälle), im Sinne von D. P. Grigorjew als Kriterium angewandt werden, welches andeutet, daß die Lagerstätte als Ganzes, nicht nach ihrer Entstehung aus ihrer ursprünglichen Lage verschoben wurde. Dadurch ergibt sich uns wenigstens ein Kriterium, welches andeutet, daß der ca. 40°-Steigungswinkel der erzführenden Lösungen (in Richtung schief von Süden), zu welchem wir gelangten (Kap. B, I, 2), tatsächlich für die Zeit der Entstehung des Erzganges gilt und daß dessen Feststellung sehr wahrscheinlich nicht durch irgendeine tektonische Abweichung der Lagerstätte als Ganzes aus ihrer ursprünglichen Lage beeinflusst wird.

<sup>1)</sup> Das ist Aufstieg aus der Tiefe schief von Süden unter dem Winkel ca. 40°.

## C. Studium der Zonalität und die Teufenprospektion

Das systematische Messen der Mächtigkeiten einzelner Komponenten des Ganges führte ich mit meinen Mitarbeitern unter der Voraussetzung durch, daß ich sie ausschließlich für die Diskussion der Steigungsrichtung erzführender Lösungen anwenden werde. Die „Methode maximaler Mächtigkeiten“, die zu diesem Zweck gewählt wurde, entsprach der Forderung, die wir an sie legten, und brachte verhältnismäßig schnell Ergebnisse, die wir von ihr erwarteten.

Nach Beendigung der Untertagsuntersuchung wurde ich jedoch von der Bergdirektion Příbram ersucht, zu versuchen, aus meinen Ergebnissen die Prospektionsvoraussetzung über die Fortsetzung des Adalbert-Hauptganges in die Tiefe abzuleiten mit der Voraussage der vertikalen Änderungen in der Mineralzusammensetzung. Ich war deshalb gezwungen, für diese Diskussion die Ergebnisse, welche ich durch die „Methode maximaler Mächtigkeiten“ gewann, anzuwenden, obzwar es mir bewußt ist, daß es richtiger wäre, in diesem Fall nach der „Methode gleich entfernter Schnitte“ vorzugehen. Trotzdem brachte jedoch auch die Diskussion dieser Messungen bemerkenswerte Ergebnisse, die man nicht als zufällig betrachten kann.

Im vorhergehenden Kapitel gelangten wir zur Schlußfolgerung, daß die Steigung der Lösungen aus der Tiefe von Süden unter dem Winkel ca.  $40^\circ$  vor sich ging. Bei der Feststellung der vertikalen Zonalität werden wir deshalb einerseits die genau übereinanderliegenden Sohlenabschnitte und andererseits die Abschnitte, welche mit zunehmender Tiefe in Richtung gegen Süden verschoben sind, diskutieren, anders gesagt werden wir einerseits die Diskussion der Zonalität ohne Rücksicht auf die Steigungsrichtung der Lösungen und andererseits mit Rücksicht auf diese durchführen<sup>1)</sup>.

### I. Diskussion der Zonalität ohne Rücksicht auf die Steigungsrichtung der Lösungen

Wir vergleichen gleichlange, genau übereinanderliegende Abschnitte der Sohlen Nr. 36—39, und zwar vom südlichen Feld Gebiet 400—780 m (nur in diesem Gebiet waren die vier angegebenen Sohlen übereinander zugänglich).

Aus den absoluten, in Zentimetern angegebenen Werten maximaler Mächtigkeiten wurden als arithmetische Durchschnitte für die einzelnen Komponenten durchschnittliche Werte berechnet. Diese Werte sind

<sup>1)</sup> Diese Diskussion lege ich hier nur in verkürzter Form vor. Eingehender ist sie in der folgenden nichtpublizierten Arbeit des Autors, welche in der Sammlung Geofond im Zentralgeologischen Institut in Prag aufbewahrt ist, angeführt:

„Mineralogicko-geochemická hloubková prospekce na Hlavní Vojtěšské žíle v Příbrami, II. Teil“ (vorgelegt am 30. 12. 1955).



keine „durchschnittlichen Mächtigkeiten“, sondern sie sind „durchschnittliche maximale Mächtigkeiten“, da sie aus den Resultaten der „Methode maximaler Mächtigkeiten“ gewonnen wurden (Erklärung dieser Methode siehe auf S. 5).

Durchschnittliche maximale Mächtigkeiten der Hauptkomponenten des Adalbert-Hauptganges, für die einzelnen Sohlen (in Zentimeter) berechnet, sind graphisch in Abb. 8 aufgetragen und in der Umrechnung auf relative Werte in Abb. 9 angegeben.

Infolgedessen, daß an der 37. Sohle im Gebiet der großen Bleiglanz-Akkumulation [37/S/500—600 m] die Zehner von Metern im ganzen Umfang nicht zugänglich waren, ist zu erwarten, daß die durchschnittliche maximale Mächtigkeit PbS infolgedessen bei der 37. Sohle mehr gesenkt ist als bei den anderen Sohlen. Nach den Erfahrungen setze ich jedoch voraus, daß die Erhöhung maximaler Mächtigkeiten von Bleiglanz und der anderen Komponenten auf die tatsächlichen Werte entschieden die Projektionspunkte in Abb. 8 u. 9 nicht insofern verschieben würde, daß sich wesentlich der Verlauf der Kurven ändern würde. Verhältnismäßig gute Verteilung der Punkte um die Kurven (Abb. 8 u. 9) deuten dies an.

#### Diskussion Abb. 8:

Aus diesem Diagramm, in dem die absoluten Werte durchschnittlicher maximaler Mächtigkeiten in Zentimetern eingetragen sind, sehen wir, daß in Richtung in die Tiefe am meisten weißer Quarz, dann Eisenspat, Kalzit und Dürrerz zunimmt, wogegen Bleiglanz in die Tiefe quantitativ deutlich abnimmt.

Der Verlauf der Kurven scheint im Gebiet der vier studierten Sohlen linear zu verlaufen, ausgenommen die Kurve des Quarzes, die man linear nur im Gebiet der Sohlen Nr. 36—38 führen könnte. Zwischen der Sohle Nr. 38 und 39 zeigt sich ein mächtiger Teufenunterschied, der auf schneller Zunahme erzlosen Quarzes in Richtung in die Tiefe beruht.

Nach den Extrapolationen kann man schließen, daß die Kurve des Quarzes die Kurve des Dürrerzes schon in der Nähe der bis jetzt uneröffneten 40. Sohle schneidet.

Die mit der zunehmenden Tiefe eintretende Steigung der absoluten Menge von Mineralkomponenten (ausgenommen Bleiglanz) ist durch die Erweiterung der Spalte, d. i. durch das Vergrößern der Mächtigkeit des Adalbert-Hauptganges als Ganzes in Richtung in die Tiefe gegeben (im Gebiet der vier studierten Sohlen). Dies studierte ich quantitativ für die Sohlen Nr. 36—38 auf zwei Arten (Abb. 12):

1. Durch die Methode maximaler Mächtigkeiten maß ich in den einzelnen Zehnern von Metern immer auch die maximale Mächtigkeit des Ganges als Ganzes und aus diesen Werten gewann ich für jede

Sohle „die durchschnittliche maximale Mächtigkeit des Ganges“ als arithmetischen Durchschnitt (Abb. 12, Kurve A).

2. Ähnlich trug ich in das Diagramm die Summe durchschnittlicher maximaler Mächtigkeiten der einzelnen Komponenten ein (Abb. 12, Kurve B).

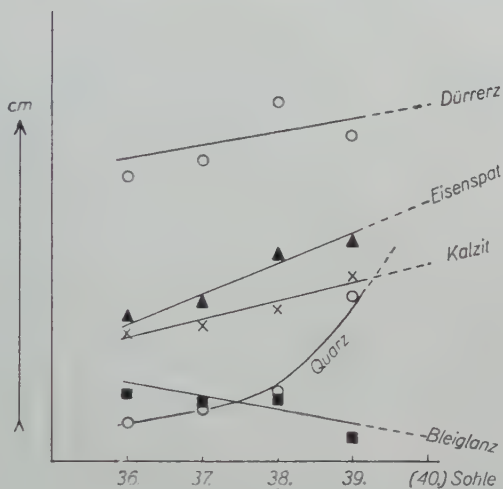


Abb. 8

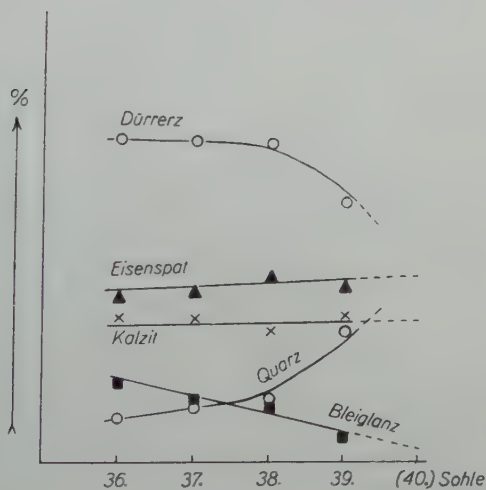


Abb. 9

Abb. 8 u. 9. Tiefenänderungen im südlichen Feld des Adalbert-Hauptganges (im Gebiet der vier tiefsten Horizonte) in den genau untereinanderliegenden Abschnitten (also ohne Rücksicht auf die Steigungsrichtung der Lösungen). Für die bisher uneröffnete 40. Sohle ist die Extrapolationsvoraussetzung wahrscheinlicher Änderungen durchgeführt. Abb. 8 zeigt uns Änderungen in absoluten Zentimeterwerten durchschnittlicher maximaler Mächtigkeiten, Abb. 9 in Umrechnung auf relative Werte (Prozente).



Beide Kurven verlaufen recht genau parallel und bezeugen dieselbe Gesetzmäßigkeit: die Vergrößerung der Mächtigkeit des Adalbert-Hauptganges als Ganzes mit zunehmender Tiefe.

#### Diskussion der Abb. 9:

In Abb. 8 sahen wir, daß die Kurven durchschnittlicher maximaler Mächtigkeiten, ausgedrückt in absoluten Werten (in Zentimetern), bei verschiedenen Komponenten einen verschiedenartig schnellen Aufstieg aufweisen. Rechnen wir nun die absoluten Werte auf relative Werte um, muß sich notwendigerweise der Verlauf der Kurven ändern.

Die Umrechnung wurde auf zwei Arten durchgeführt:

1. Die Summe „durchschnittlicher maximaler Mächtigkeiten“ aller Komponenten jeder Sohle wurde immer auf 100 gebracht und ihr gegenüber wurden durch Proportion die Zentimeterwerte auf Prozente umgerechnet (Abb. 9).

2. Für jede Sohle wurden die Verhältnisse durchschnittlicher maximaler Mächtigkeiten der Komponenten zu der durchschnittlichen maximalen Mächtigkeit des Ganges als Ganzes festgestellt (Werte aus Abb. 12, aus Kurve A<sup>1)</sup>).

Beide Diagramme (Abb. 9 und die nicht veröffentlichte Abbildung)<sup>1)</sup> zeigen uns praktisch dieselbe Gesetzmäßigkeit, die man im Vergleich mit Abb. 8, welche die absoluten Werte in Zentimetern angibt, folgenderweise formulieren kann:

*Dürrerz:* Die absolute Menge vergrößert sich zwar mit der zunehmenden Tiefe (Abb. 8), im Gang den anderen Komponenten gegenüber nimmt es jedoch relativ ab. In Abb. 9 äußert sich diese Senkung im Gebiet der Sohlen Nr. 36—38 durch allmählichen Verlauf, welchen man durch eine Gerade ausdrücken könnte. Von der Sohle Nr. 38 beginnt jedoch ein heftiges Senken, so daß die Kurve als Ganzes nicht geradlinig ist. In der unveröffentlichten Abbildung<sup>1)</sup> äußert sich der unlineare Verlauf der Dürrerzkurve nicht, ihre Senkung ist jedoch im ganzen Gebiet der vier Sohlen genügend deutlich.

*Quarz:* In Abb. 8 sowie 9 zeigt die Kurve des erzlosen Quarzes besonders von der Sohle Nr. 38 einen unlinearen schnellen Anstieg. Die Menge des erzlosen Quarzes im Gang steigt nämlich wie in den absoluten (Abb. 8) als auch in den relativen Werten (Abb. 9).

*Bleiglanz:* Die Kurve zeigt einen ähnlichen Charakter wie beim Eintragen der absoluten als auch relativen Werte: in beiden Fällen nimmt Bleiglanz in die Tiefe deutlich ab.

*Eisenspat und Kalzit:* Die absolute Menge von Eisenspat und Kalzit nimmt in der sich erweiternden Spalte mit der Tiefe deutlich zu

<sup>1)</sup> Siehe Abb. 5 in der oben zitierten (S. 23, Anm. 1), unpublizierten Arbeit des Autors.

(Abb. 8), die relativen Mengen dieser Komponenten im Gang weisen jedoch im Teufenbereich der studierten vier Sohlen keine deutlichen Änderungen auf (Abb. 9).

## II. Diskussion der Zonalität mit Rücksicht auf die Steigungsrichtung der Lösungen

Wir vergleichen gleichlange, mit der Tiefe 1 Sohle immer um 60 m gegen Süden verschobene Abschnitte. Da der Feldort an der 39. Sohle in der Zeit der Untersuchung erst 780 m war, können wir nur die Diskussion der Sohlen Nr. 36—38 durchführen.

Aus dem Studium der Zonalität ohne Rücksicht auf die Steigungsrichtung der Lösungen erkannten wir (Abb. 8 u. 9), daß infolge bedeutenden Teufenunterschiedes zwischen der 38. und 39. Sohle die Kurven durchschnittlicher maximaler Mächtigkeiten einiger Komponenten den linearen Verlauf aufzuweisen aufhörten. Aus diesem Grunde können wir uns im Diagramm durchschnittlicher maximaler Mächtigkeiten, zusammengestellt mit Rücksicht auf die Steigungsrichtung der Lösungen (in dem die Angaben für die 39. Sohle fehlen), keine graphischen Extrapolationen erlauben.

Diese Diagramme (Abb. 10 u. 11) sind jedoch wertvoll für den Vergleich mit den Gebieten der 36. bis 38. Sohle in den analog, ohne Rücksicht auf die Steigungsrichtung der Lösungen zusammengestellten Diagrammen (Abb. 8 u. 9). Stellen wir uns in den zuletzt genannten

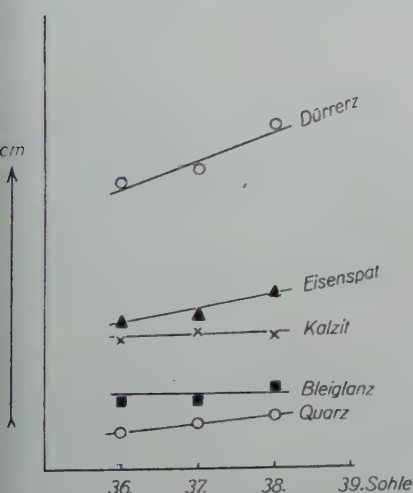


Abb. 10

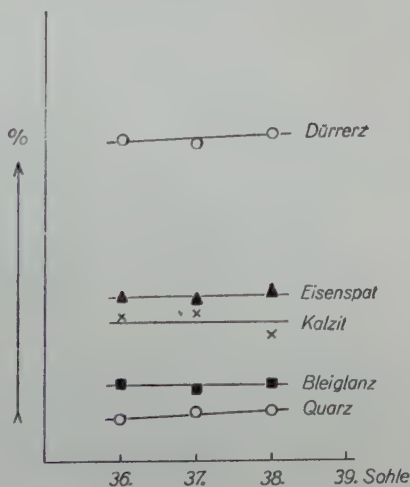


Abb. 11

Abb. 10 u. 11. Teufenänderungen im südlichen Feld des Adalbert-Hauptganges (im Gebiet der drei tiefsten Horizonte) in den schief untereinander in der Steigungsrichtung der Lösungen liegenden Abschnitten. Abb. 10 zeigt Änderungen in absoluten Zentimeterwerten durchschnittlicher maximaler Mächtigkeiten,

Abb. 11 in der Umrechnung auf relative Werte (Prozente).

Diagrammen (Abb. 8 u. 9) die Kurven von Dürrerz und Quarz, linear nur über die Projektionspunkte der der 36. bis 38. Sohle geführt, können wir dann die Kurven durchschnittlicher maximaler Mächtigkeiten aller Komponenten für das Gebiet der 36. bis 38. Sohle in beiden Diagrammen vergleichen. Aus diesem Vergleich geht hervor:

1. In der Steigungsrichtung der erzführenden Lösungen ist im Gebiet der 36. bis 38. Sohle nicht merkbar, daß die absolute und relative Mächtigkeit des Bleiglanzes in die Tiefe senken würde, wie es beim Studium der genau übereinanderliegenden Abschnitte der Fall war. Dies ist durch die deutliche Übertragung der Maxima von Bleiglanz in Richtung gegen Süden mit zunehmender Tiefe verursacht (vgl. Abb. 2).

2. In der Steigungsrichtung der Lösungen steigt die absolute und relative Menge des erzlosen Quarzes nicht so schnell wie bei dem Vergleich der genau übereinanderliegenden Gebiete.

3. Die absolute Menge von Kalzit steigt mit der Tiefe in der Steigungsrichtung der Lösungen, wie es beim Vergleich der genau übereinanderliegenden Gebiete der Fall war.

4. Die absolute Menge von Dürrerz und Eisenspat steigt sowohl in der Steigungsrichtung der Lösungen als auch bei der Verfolgung der genau übereinanderliegenden Gebiete.

5. Die relative Menge von Dürrerz im Gang (in Prozenten) zeigt in der Steigungsrichtung der Lösungen mit der zunehmenden Tiefe eine geringe Steigung, wogegen beim Studium der genau übereinanderliegenden Gebiete die Kurve von Dürrerz im Gebiet der 36. bis 38. Sohle eine Senkung aufwies.

6. Vergleichen wir im ganzen die Kurven Abb. 8 u. 9 mit den Kurven Abb. 10 u. 11 (nur im Gebiet der 36. bis 38. Sohle), sehen wir, daß *die Teufenunterschiede der Mineralzusammensetzung in der Steigungsrichtung der Lösungen deutlich geringer sind* (siehe besonders die Kurve von Bleiglanz und von erzlosem Quarz).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese am Adalbert-Hauptgang festgestellte Erscheinung Widerspiegelung einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit ist, die man folgendermaßen definieren könnte:

*„Die Teufenänderungen der perzentualen Vertretung einzelner Minerale im Erzgang sind in Steigungsrichtung der erzführenden Lösungen am geringsten.“*

Ob diese in Erwägung gezogene Gesetzmäßigkeit an Erzgängen eine generelle Geltung hat, kann man aus der Untersuchung des einzigen Ganges nicht erklären. Außerdem ist diese Frage durch die Art der Entstehung der Teufenänderungen kompliziert: diese können an den Erzgängen entweder den *monosazenden*<sup>1)</sup> oder *polyasazenden*<sup>1)</sup> Charakter aufweisen, wobei sich beide Arten an einem und demselben Gang gleichzeitig geltend machen können. Es ist möglich, daß die in Erwägung gezogene Gesetzmäßigkeit nur für eine dieser Teufenunterschiedarten oder in einer dieser Arten nur unter bestimmten Bedingungen gelten wird.

<sup>1)</sup> Im Sinne der Terminologie im letzten Kapitel dieser Studie.

Wir haben schon vorher begründet, warum wir in den Diagrammen Abb. 10 u. 11 die graphische Extrapolation nicht durchführen können. Trotzdem können wir jedoch wenigstens einige Voraussetzungen bezüglich der Änderungen in der Steigungsrichtung der Lösungen aussprechen.

Ich vermute, daß eine derart entschiedene Senkung durchschnittlicher maximaler Mächtigkeit von Dürrerz (in Prozenten) an der 39. Sohle gegenüber der 38. Sohle (in den genau übereinanderliegenden

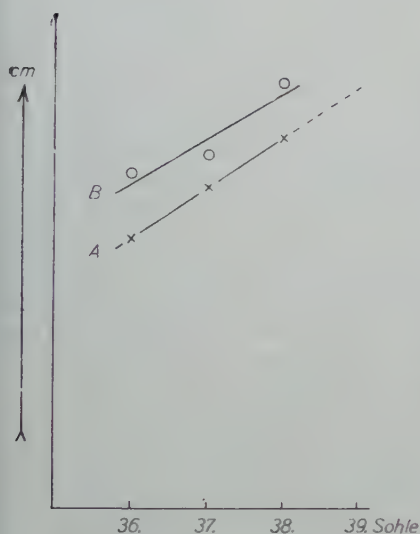


Abb. 12

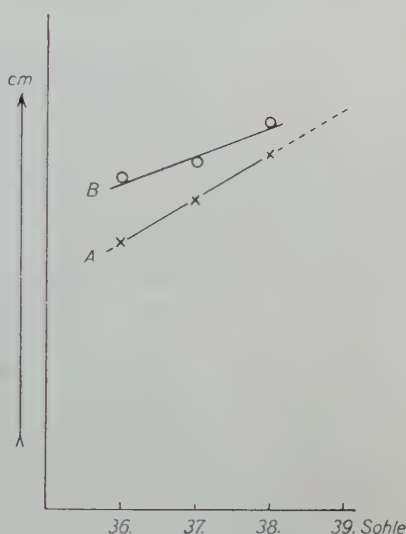


Abb. 13

Abb. 12 u. 13. Das Verfolgen der Änderungen durchschnittlicher maximaler Mächtigkeit des Adalbert-Hauptganges als Ganzes mit zunehmender Tiefe (für die tiefsten Horizonte im südlichen Feld). Abb. 12 hält diese Änderungen in den genau untereinanderliegenden Abschnitten fest (also ohne Rücksicht auf die Steigungsrichtung der Lösungen); Abb. 13 in den schief untereinanderliegenden Abschnitten, orientiert in der Steigungsrichtung der Lösungen. Die Berechnungen wurden auf zwei Arten durchgeführt (Kurven A und B). Nähere Erläuterung im Text.

Gebieten) und verbunden mit dem gleichzeitig noch ausdrucksvolleren Ansteigen der durchschnittlichen maximalen Mächtigkeit des erzlosen Quarzes (Abb. 9) nicht ohne Einfluß auf die Senkung durchschnittlicher maximaler Mächtigkeit des Quarzes in der Steigungsrichtung bleiben kann.

Ich nehme daher an, daß die Kurve von Dürrerz in Abb. 11 von der 38. Sohle in Richtung in die Tiefe zu sinken und die Kurve des erzlosen Quarzes schneller zu steigen beginnt. Mit der Senkung des relativen Gehaltes von Dürrerz im Gang setze ich begreiflicherweise die Abnahme von Bleiglanz auch in der Steigungsrichtung der Lösungen



voraus. Diese Änderungen werden jedoch langsamer als in den genau übereinanderliegenden Gebieten verlaufen.

Die Verringerung des Bleiglanzgehaltes auch in der Steigungsrichtung der Lösungen (von der 38. Sohle in Richtung in die Tiefe) sehen wir deutlich im nördlichen Feld des Adalbert-Hauptganges (Abb. 3): Die Akkumulation von Bleiglanz der 39. Sohle, wenn auch ihr nördlicher Anfang gegen die ähnliche PbS-Akkumulation der 38. Sohle gegen Süden verschoben ist, erscheint durch ihre Ausdehnung schon deutlich kürzer.

### III. Genetische Auswertung der Zonalitätserscheinungen und der Vergleich mit der Literatur

Wenn wir in Übereinstimmung mit zahlreichen Autoren die *Teufenunterschiede* allgemein unter die *Zonalität* zusammenfassen, können wir mit Recht sagen, daß sich mit dem Studium und der Diskussion der Zonalität der Lagerstätten schon sehr viele Forscher befaßten. Die neue Publikation über die Zonalität — die Arbeit von Ch. F. Park (1955) — zitiert z. B. 72 Arbeiten, ohne daß man die in der UdSSR publizierten Arbeiten mit einrechnet, von denen mir mehr als zehn bekannt sind und einige wichtige deutsche Arbeiten (besonders P. Krusch 1911, G. Berg 1928, F. Wernicke 1933, H. Schneiderhöhn 1941), die der Autor im Literaturverzeichnis nicht anführt.

Kritische Erwägungen zu den Schlußfolgerungen von Ch. F. Park lege ich in einer selbständigen Behandlung vor<sup>1</sup>). Hier werde ich nur jene Studien zitieren, mit deren Schlußfolgerungen es unmittelbar erforderlich ist, die Beobachtungen zu vergleichen, welche am Adalbert-Hauptgang gemacht wurden.

Dieser Gang gewährte ein sehr anschauliches Beispiel des sehr komplizierten Vorganges des Aufreißens der Spalten, den man durch genetische Interpretation der Makrotexturen rekonstruieren konnte (J. Kutina 1955). Wir sahen, daß der gegebene Erzgang an den untersuchten Stellen am häufigsten durch Produkte mehrerer Zufuhrperioden gebildet wurde, für deren Entstehung es größtenteils zuerst zur Neuöffnung der Spalte kommen mußte.

Wenn ein solches Neuöffnen der Spalte im großen Ausmaße nur in einem bestimmten Gebiet des sich bildenden Erzganges eintrat, herrschen nun Produkte der neuen Zufuhrperiode nur an diesen Stellen vor, am Gang spiegelt sich dies als ein Raumwechsel (z. B. Teufenwechsel), und es liegt vor uns ein gewisser Fall von Zonalität. Es handelt sich um einen Typ der Zonalität, mit dem sich schon früher S. S. Smirnow (1937) befaßte<sup>2</sup>), der bei dessen Entwicklung *den*

<sup>1</sup>) J. Kutina: Discussion on the zonal theory by Ch. F. Park, Jr. (erscheint in Econ. Geology).

<sup>2</sup>) Ohne daß allerdings Smirnow dabei damals mehrere Typen der Zonalität unterschied.



*pulsierenden Aufstieg der Lösungen* hervorhob; dieser Zonalitätstyp wurde deshalb von Smirnows Nachfolger J. A. Bilibin (1951) als „Pulsationszonalität“ benannt. Für diesen Typ der Zonalität legte ich im vorläufigen Kongreßreferat<sup>1)</sup> (J. Kutina 1956) zur Erwägung eine gleichwertige Benennung „polyaszendente Zonalität“ vor, da die Entstehung dieses Types der Zonalität durch mehrfachen Aufstieg der Lösungen bedingt ist, und die Benennung ist passend als Gegensatz zum gleichzeitig vorgeschlagenen Termin „monoaszendente Zonalität“, der die Veränderungen in den Mineralprodukten zusammenfaßt, die genetisch mit einmaligem, nicht unterbrochenem Aufstieg der Lösungen verbunden sind.

Die polyaszendente Zonalität äußert sich am Adalbert-Hauptgang besonders dadurch, daß von der 38. Sohle in Richtung in die Tiefe sehr schnell zufuhrmäßig jüngerer, erzloser, weißer Quarz zunimmt. Dies ist durch eine Neuöffnung der Spalte bedingt, die sich im großen Maße erst an der 39. Sohle zeigt und die sich in Richtung gegen die Erdoberfläche rapid verengt. Am besten ist dies im nördlichen Feld merkbar und aus durchschnittlichen maximalen Mächtigkeiten geht dieser Teufenunterschied hervorragend auch in dem südlichen Feld hervor (Abb. 8 u. 9).

Mit der Diskussion, dem Adalbert-Hauptgang genetisch ähnlicher Fälle begegnen wir z. B. in der Arbeit von A. V. Korolew (1949), J. A. Bilibin (1951), und besonders ausführlich sind sie von N. A. Chrustschow (1953) gewertet. Für diese Fälle wird laufend in der UdSSR die Benennung „umgekehrte vertikale Zonalität“<sup>2)</sup>, zum Unterschied von den Fällen der „direkten“<sup>2)</sup> oder „normalen vertikalen Zonalität“<sup>2)</sup> angewandt, bei welchen das Gebiet der Neuöffnung der Spalte sich im Gegenteil in Richtung gegen oben erweitert, und deshalb nehmen die zufuhrmäßig jüngeren weniger temperierten Komponenten in die Tiefe ab. Die „verkehrte“ und die „normale“ („direkte“) primäre vertikale Zonalität zeigen uns, wie besonders A. D. Stscheglow (1954) betonte, zwei Arten von „Pulsationszonalität“ (in meiner Terminologie „polyaszendente Zonalität“).

In einem anderen Fall kann es im Gebiet einer einzigen Öffnung der Spalte infolge der physikalisch-chemischen Vorgänge, durch Temperatur und andere Faktoren beeinflusst, zur Raum-, z. B. Teufen-Differentiation in der Zusammensetzung der entstehenden Ausfüllung kommen, und wir können vor uns wiederum einen Fall der Zonalität haben, genetisch jedoch ganz unterschiedlich, da er im Rahmen einer Zufuhrperiode entstand. Diesen Typ der Zonalität schlug ich, wie oben angeführt, vor, als „monoaszendente Zonalität“ zu be-

<sup>1)</sup> Wo ich wegen Wortbeschränkung keinen Vergleich mit der Literatur durchführen konnte.

<sup>2)</sup> Angewandt z. B. schon von A. V. Korolew (1949).

nennen, denn er entstand im Rahmen nur eines ununterbrochenen Aufstieges der Lösungen.

Da bei der Entstehung der Erzlagerstätten, wie schon eine ganze Reihe von Autoren erwähnte, besonders S. S. Smirnow (1937), A. V. Korolew (1949), F. I. Wolfson und V. A. Newskij (1949), F. I. Wolfson (1953), A. G. Betehtin (1951, 1953) u. a., sich meistens ein mehrfacher, unterbrochener Aufstieg der Lösungen geltend machte, können wir erwarten, daß sich die monoaszendente Zonalität nur im Komplex jener Komponenten der Lagerstätte äußern kann, welche ein und derselben Zufuhrperiode angehören, das ist, welche aus ein und derselben Portion der Lösung entstanden. Diese Erscheinung hob als einen selbständigen Typ der Zonalität schon früher J. A. Bilibin (1951) hervor und benannte ihn „Ablagerungszonalität“ („zonalnost otloshenija“). J. A. Bilibin unterschied jedoch drei Arten der Zonalität: 1. Zonalität im Sinne von Emmons, d. i. geothermische, 2. Ablagerungszonalität, 3. Zonalität im Sinne von Smirnow, d. i. pulsierende („Pulsationszonalität“). Wegen des Unterscheidens der „Zonalität im Sinne Emmons“ von der „Ablagerungszonalität“ wurde Bilibin scharf von M. M. Konstantinow (1952) kritisiert, der es nicht einmal für angebracht hält, zwei Zonalitäten zu unterscheiden; den Veränderungen im Sinne der Pulsationstheorie schreibt er die entscheidende Bedeutung zu und die anderen Veränderungen hält er nicht für gleichwertig, um sie durch einen zweiten Typ der Zonalität auszudrücken. Zu dieser Frage äußere ich mich in einer anderen, zum Druck vorbereiteter Abhandlung<sup>1)</sup>, in der ich Diskussion und Klassifikation der Zonalität eingehender durchführe<sup>2)</sup>, einschließlich der Konfrontation mit den bekannten Ansichten von W. H. Emmons (1924, 1927, 1933, 1936), denen schon besonders in den russischen Arbeiten viele kritische Bemerkungen gewidmet wurden.

Hier beschränken wir uns nur auf weitere Bemerkungen zum Adalbert-Hauptgang und erwähnen, ob sich hier auch die monoaszendente Zonalität äußert.

Die monoaszendente Zonalität beweist sich an Erzgängen viel schwieriger als die polyaszendente Zonalität. Am Adalbert-Hauptgang begegnen wir unter den Erscheinungen der Teufenunterschiede einer Erscheinung, welche der monoaszenten Zonalität angehören könnte, aber nicht mußte. Es handelt sich um die allmähliche Teufenveränderung, von A. Hofmann und F. Slavík (1910) beschrieben: Die Abnahme von Bleiglanz und die Zunahme von Dürrerz in Richtung gegen die Tiefe. In den tiefsten Horizonten die mir für die Untersuchung zugänglich waren, bewies ich die wiederholte

<sup>1)</sup> J. Kutina: A contribution to the classification of zoning in ore veins. Zeitschrift „Universitas Carolina“ (im Druck).

<sup>2)</sup> Auch mit Rücksicht auf die Rejuvenation von G. Berg (1928).

Bildung von Dürrerz, welche durch die bald nacheinanderfolgend wiederholte Neuöffnung der Spalte bedingt war und welche an der 38. Sohle durch deutliches, sukzessives Armwerden von Dürrerz an Erzkomponenten während dieses Prozesses verbunden war (siehe z. B. Abb. 22 in der Arbeit von J. Kutina 1955). Da Bleiglanz genetisch mit Dürrerz verbunden ist, taucht die Frage auf, ob das Anhäufen einer größeren Menge von Bleiglanz in den oberen Horizonten nicht dadurch verursacht ist, daß die genügende Öffnung der Spalten in der Zeit der Bildung von Bleiglanz und Dürrerz früher in den oberen Horizonten eintrat und sich allmählich in Richtung nach unten übertrug, so daß die an Erz reichsten Portionen der Lösungen sich minerogenetisch mehr in den oberen Horizonten geltend machten. Andererseits ist natürlich beim Verfolgen des Ganges in horizontaler Richtung an mehreren Stellen an den studierten Sohlen deutlich das faziale Armwerden oder Reichwerden des Dürrerzganges an Bleiglanz im Gebiet der Produkte derselben Zufuhrperiode merkbar, also im Rahmen der Massen, die aus ein und derselben Portion erzführender Lösungen entstanden. Sollte ein solches Armwerden systematisch in vertikaler Richtung entstehen, hätten wir einen Teufenunterschied vor uns, welcher typisch der monoaszenten Zonalität angehört. Heute ist es jedoch schon schwer, zu entscheiden, durch welche der zwei Bildungsarten am Adalbert-Hauptgang der Teufenunterschied entstand, welcher die absolute sowie relative Abnahme des Bleiglanzes in Richtung gegen die Tiefe bedeutet, da mir für die Untersuchung in der Grube Anna im genügenden zusammenhängenden Maße nur noch die vier tiefsten Horizonte zugänglich waren.

Ähnlich wie der Fall mit Bleiglanz ist auch die Frage des Armwerdens oder Reichwerdens des Dürrerzes mit einigen Komponenten in der Richtung gegen die Tiefe zu betrachten.

Die Bedeutung der Neuöffnung der Spalten bei der Entstehung der Erzgänge wurde schon in der deutschen Literatur mehrmals hervorgehoben, z. B. durch G. Berg (1938), F. Wernicke (1933), H. Schneiderhöhn (1941) und in letzter Zeit am klassischen Beispiel des Freiburger Erzreviers durch G. Tischendorf (1955).

---

Systematische Messungen der Mächtigkeiten führte ich mit meinen jüngeren Kollegen, Studenten unserer Fakultät, besonders mit J. Mirovský, Z. Hora, Z. Johan, J. Just und P. Morávek, durch. In letzter Zeit halfen mir gleichfalls I. Pechlík und V. Vašta. Allen danke ich herzlichst für die aufopfernde Arbeit und Hilfe unter den oft schweren und gefährlichen Arbeitsbedingungen.

Der Direktion der Píbramer Erzgruben, besonders dem Hauptgeologen, Herrn Dr. Ivo Seik, und Herrn Ing. J. Bambaš, danke ich herzlichst für die allseitige Unterstützung meiner Untersuchung. Herrn F. Dupák, dem Leiter der Markscheiderabteilung, danke ich für die Anfertigung des vertikalen Profils der studierten Sohlen der Grube Anna am Adalbert-Hauptgang, das als Unterlage zur Eintragung der gemessenen Mächtigkeiten diente.



Herrn Kollegen Doz. Dr. Z. d. P o u b a bin ich für das Durchlesen der meisten Kapitel dieser Arbeit und für die fruchtbare Diskussion vor dem Verfassen des Kapitels B, II in der definitiven Fassung zu Dank verbunden.

Für die Aufbereitung der Aufnahmen (Abb. 6 u. 7) danke ich Herrn V. S i l h a n aus Prag.

Kathedr für Geochemie, Mineralogie und Kristallographie der Karlsuniversität, Praha, Tschechoslowakei.

### Literaturverzeichnis

- B a b á n e k, F. (1871): Die Erzführung der Příbramer Sandsteine und Schiefer in ihrem Verhältnisse zu Dislocationen. Jahrb. k. k. Reichsanstalt **21**, 291—295, Wien.
- B a n d y, M. C. (1942): Direction of flow of mineralizing solutions. Econ. Geology **37**, 330—333.
- B a s t i n, E. S., G r a t o n, L. C., L i n d g r e n, W., N e w h o u s e, W. H., S c h w a r t z, G. M., and S h o r t, M. N. (1931): Criteria of age relations of minerals with especial reference to polished sections of ores. Econ. Geology **26**, 561—610.
- B e r g, G. (1928): Über den Begriff der Rejuvenation und seine Bedeutung für die Beurteilung von Mineralparagenesen. Ztschr. prakt. Geologie **36**, 17—19.
- B e t e c h t i n, A. G. (1951): Paragenetische Verhältnisse und die Nacheinanderfolge der Mineralbildung. Nachrichten der Mineralog. Gesellschaft der UdSSR (Zapiski Wsesojuzn. Min. obščestwa) **80**, 94—107. (Russisch.)
- B e t e c h t i n, A. G. (1953): Über die Prozesse der Erzbildung in den hydrothermalen Ganglagerstätten. In dem Sammelwerk: Grundprobleme der magmatogenen Erzlagerstätten. Moskau. (Russisch.)
- B i l i b i n, J. A. (1951): Zur Frage der vertikalen Zonalität der Erzlagerstätten. Nachrichten der Mineralog. Gesellschaft der UdSSR **80**, 81—87. (Russisch.)
- E m m o n s, W. H. (1924): Primary downward changes in ore deposits. Trans. Amer. Inst. Mining and Metall. Eng. **70**, 964—992.
- E m m o n s, W. H. (1927): Relations of metalliferous lode systems to igneous intrusives. Trans. Amer. Inst. Mining and Metall. Eng. **74**, 29—70.
- E m m o n s, W. H. (1933): On the mechanism of the deposition of certain metalliferous lode systems associated with granitic batholites. Ore Deposits of the Western States (Lindgren Volume), pp. 327—349. New York (Amer. Inst. Mining and Metall. Eng.).
- E m m o n s, W. H. (1936): Hypogene zoning in metalliferous lodes. Internat. Geolog. Congress, XVI. Session (1933), Report **1**, 417—432, Washington.
- G r i g o r j e w, D. P. (1947): Bemerkungen zu den Untersuchungen von W. H. N e w h o u s e und R. E. S t o i b e r über die Bestimmung der Strömungsrichtung von mineralbildenden Lösungen. Nachrichten der Mineralog. Gesellschaft der UdSSR **76**, 275—280. (Russisch.)
- H o f m a n n, A. (1903): Kurze Übersicht der montangeologischen Verhältnisse des Příbramer Bergbaues. IX. Internat. Geologen-Kongreß. Führer für die Exkursionen.
- H o f m a n n, A., und S l a v í k, F. (1910): O rudonosném křemeni příbramském. Rozpravy České Akademie věd **19**, Nr. 27, Praha.
- C h r u s t o c h o w, N. A. (1953): Über die vertikale Zonalität einiger Erzlagerstätten. Nachrichten der Mineralog. Gesellschaft der UdSSR **82**, 53—59. (Russisch.)



- Kettner, R. (1918 a): Über die Eruptionsfolge und die gebirgsbildenden Phasen in einem Teile des südöstlichen Flügels des Barrandiens. *Jahrb. k. k. geolog. Reichsanstalt* **67**, 239—266, Wien.
- Kettner, R. (1918 b): Nový geologický profil příbramskými doly a příbramským okolím. *Sborník České spol. zeměvědné* **24**, Praha.
- Kettner, R. (1925): Géologie Příbramska ve světle nových výzkumů (Géologie des environs de Příbram au point de vue des investigations nouvelles). *Sborník Stát. geolog. ústavu CSR* **5**, 1—52, Praha.
- Konstantinow, M. M. (1952): Über einige irrümliche Vorstellungen von J. A. Bilibin in der Problematik der Zonalität von Erzen. *Nachrichten der Mineralog. Gesellschaft der UdSSR* **81**, 65—66. (Russisch.)
- Korolew, A. W. (1949): Abhängigkeit der Zonalität der Vererzung von der Entwicklungsfolge der Strukturen an den Erzlagerstätten. *Nachrichten der Akademie der Wissenschaften der UdSSR (Izvestija Akad. Nauk), Geologische Serie*, **1949**, Nr. 1, 66—78. (Russisch.)
- Krusch, P. (1911): Eine neue Systematik primärer Teufenunterschiede. *Ztschr. prakt. Geologie* **19**, 129—152.
- Kutina, J. (1955): Genetische Diskussion der Makrotexturen bei der geochemischen Untersuchung des Adalbert-Hauptganges in Příbram. *Chemie der Erde* **17**, 241—253.
- Kutina, J. (1956): A contribution to the study of the zoning in ore veins and the character of the ore-forming solutions. XX. Congreso geológico internat., Resúmenes de los trabajos presentados, pp. 95—96, Mexico.
- Newhouse, W. H. (1941): The direction of flow of mineralizing solutions. *Econ. Geology* **36**, 612—629.
- Park, C. H. F. (1955): The zonal theory of ore deposits. 50th Anniversary Volume of Econ. Geol. I, 226—248.
- Pošepný, F. (1872): Über Dislocationen im Příbramer Erzrevier. *Jahrb. k. k. geolog. Reichsanstalt* **22**, 299—334.
- Schneiderhöhn, H. (1941): Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde. Jena.
- Smirnow, S. S. (1937): Zur Frage über die Zonalität der Erzlagerstätten. *Nachrichten der Akademie der Wissenschaften der UdSSR* **1937**, Nr. 6. (Nach dem Umdruck im Werk: Akademiker Smirnow, Ausgewählte Arbeiten. Moskau 1955.) (Russisch.)
- Stoček, B. (1934): Genesis of the fissure veins at Příbram. *Econ. Geology* **29**, 140—145.
- Stoiber, R. E. (1946): Movement of mineralizing solutions in the Picher Field, Oklahoma-Kansas. *Econ. Geology* **41**, 800—812.
- Stscheglow, A. D. (1954): Zur Frage über die vertikale Zonalität der Erzlagerstätten. *Nachrichten der Mineralog. Gesellschaft der UdSSR* **83**, 283—284. (Russisch.)
- Tischendorf, G. (1955): Paragenetische und tektonische Untersuchungen auf Gängen der fluorbarytischen Bleiformation Freibergs, insbesondere am Halsbrückener Spat. *Freiberger Forschungshefte C* **18**, 1—130, Berlin.
- Wernicke, F. (1933): Die primäre Erzverteilung auf den Erzlagerstätten und ihre geologischen Ursachen. Halle a. d. Saale.
- Wolfson, F. I., und Newskij, W. A. (1949): Über die primäre Zonalität in den hydrothermalen Lagerstätten. *Nachrichten der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Geolog. Serie*, **1949**, Nr. 1, 79—94. (Russisch.)
- Wolfson, F. I. (1953): Probleme des Studiums von hydrothermalen Lagerstätten. Moskau. (Russisch.)

# Zirkonkristalle in Kohlenflözen

Von **K. Hohne**, Völklingen, Saar

Mit Tafel I—XI

Im Bildungsraum der Kohlenflöze findet sich eine ganze Reihe der verschiedensten Minerale, die als Aschenträger die Flözpartien in feinsten Aggregaten bis zu mehr oder weniger starken Bänken durchsetzen. So unterscheidet zum Beispiel Parks (1) folgende Erscheinungsformen von Mineralsubstanz in der Kohle:

1. Verunreinigungen von seltenen und Spuren-Elementen.
2. Eingestreute fein verteilte kristalline Mineralsubstanz.
3. Detritus-Mineralsubstanz.
4. Kristalline Mineralsubstanz auf Dehnungs- und Bruchrissen, Trümmern, in Versteinerungen und linsenförmigen Massen.
5. In Lagen erscheinende Mineralsubstanzen.

Neben Brandschieferlagen und anderem feinverteiltem Detritus klastischen Gesteinsmaterials sind es vor allem Mineralneubildungen, die aus Lösungen stammen, welche sich aus dem Verwitterungszerersatz benachbarter Sedimente herleiten. Flözmineralisierungen, die durch die Einwirkung huminsaurer Wässer im ursprünglichen Torfmoor oder später ihre besondere fazielle Prägung erhalten haben. So treffen wir in der Kohle linsen- und bankförmige Einlagerungen von Siderit, Ankerit (Dolomit), Kalzit, Apatit, Gips, Pyrit-Markasit und ähnlichen Sulfiden sowie Flözverkieisungen in Gestalt der sogenannten Quarzlagen (2) und die vorwiegend aus Kristallen und homophanen bis feinstkörnigen „Graupen“ von Kaolinit (3) und weit seltener echtem Levetrierit (4) bestehenden Kohlentonsteine an. Pseudomorphosentonsteine (5) leiten zu rein mechanisch abgelagerten Sedimenten der Detritustone, Arkosen und ähnlichen über. Ein reichliches und stark verbreitetes Auftreten von Mineralneubildungen der verschiedensten Art in oft sehr inniger feiner Verwachsung mit Kohlenpartien wurde vor allem in allochthon gebildeten Flözen in Übereinstimmung mit deren Driftkohlengenese (Stockheimer Kohle, indische Gondwanakohlen) (6, 7) beobachtet. Überall stellen wir im Bildungsraum der Kohlen Spuren einer Zersetzung und Umsetzung mineralischer Bestandteile unter Mitwirkung der huminsaurer Wässer in siallitischer

Richtung fest und damit eine lokale Anreicherung von Kieselsäure und Tonerde. Stufen auf diesem Wege sind auch die mit den genannten Verwitterungsbildungen oft räumlich verknüpften Vorkommen von Kohlenquarzit (8).

Untersucht man die Kohlen der verschiedensten Reviere genauer, so stellt man fest, daß außer den meist stark vorwiegenden Aschen-trägern Quarz und Tonmineralen noch weitere mineralische Bestandteile darin vorkommen (9). So gelang es unter anderen dem Amerikaner Ball (10), in der Kohle von Illinois (USA) und ihren benachbarten Sedimenten folgende Mineralien festzustellen: Kaolin, Quarz, Feldspat (Albit, Orthoklas), Granat, Hornblende, Apatit, Muskowit, Zirkon, Epidot, Biotit, Augit, Cyanit, Rutil, Staurolith, Topas, Turmalin und Chlorite. Neben den hauptsächlich erscheinenden Mineralen Kaolin und Quarz wurden nach Angabe des genannten Verfassers Feldspat, Granat und Hornblende schon weit weniger oft beobachtet, die übrigen Minerale nur sehr selten, wobei wiederum Zirkon und Apatit häufiger angetroffen werden konnten, jedoch ist ihre Gesamtmenge sehr gering.

Fluorapatit konnte in letzter Zeit wiederholt in vielen Kohlen und Kohlentonsteinen (3, 5) meist in Form von Neubildungen und dann oft in feiner Verwachsung mit Muskowitlamellen nachgewiesen werden. Im Verlauf zahlreicher petrographischer Untersuchungen von Kohlen des In- und Auslandes (16) sowie aus den verschiedensten geologischen Formationen ergab sich ferner die Tatsache, daß auch Einschlüsse von Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) in der Kohle recht verbreitet, wenn auch im Vergleich zu ihren Hauptaschenträgern ungleich viel seltener sind. Erste Hinweise auf das Vorkommen dieses Minerals in Kohlenflözen verdanken wir unter anderen Dr. Krantz, Bonn (11), der in Dünnschliffen von Tonsteinen der Erdagruppe im Ruhrkarbon (Flöz 4, Zeche Baldur) neben Granat auch Zirkon feststellte, wobei er gleichzeitig beobachten konnte, daß das humose Pigment der Tonsubstanz in nächster Nachbarschaft der Zirkonkristalle eine dunklere Farbe angenommen hatte.

Im Zirkon ist bekanntlich ein Teil des Zr durch Hafnium (bis zu 4%) und etwas Thorium ersetzbar, welch letzteres den Zirkon zum Hauptträger der Radioaktivität in den Gesteinen macht. Die im Dünnschliff um die Zirkonkristalle herum beobachteten „pleochroitischen Höfe“ rühren somit von dem radioaktiven Zerfall des Thoriums her, wobei das Zirkongitter weitgehend zerstört wird. Hieraus erklärt sich die Tatsache, daß solche Zirkone oft eine wesentlich geringere Härte, niedrigere Dichte, trübe Färbung sowie schwächere Licht- und Doppelbrechung aufweisen (12), Zersetzungs Vorgänge, die oft unter Wasseraufnahme der Zirkonkristalle erfolgen (Malakon) und zu einem Zirkon

metamikter Zersetzung mit 2—12%  $H_2O$  führen, der reicher an radioaktiven Stoffen (bis 7%  $ThO_2$ , bis 1,5%  $U_3O_8$ ) ist (13).

Etwa 30 Jahre nach der Beobachtung von K r a n t z fand S t a c h (14) ebenfalls in Kohlenschlieren des Erdatonsteins, und zwar im auffallenden Licht, einzelne Zirkonkristalle mit deutlicher Bildung eines heller und stärker reflektierenden Hofes, Erscheinungen, wie sie auch von mir selbst (15) in anderen Tonsteinlagen des Ruhrkarbons (Flöz Karl Unterbank, Kolibri u. a.) beobachtet wurden. Diese Hofbildung kommt dadurch zustande, daß durch den radioaktiven Zerfall des Thoriums im Zirkon und die hiermit verbundene Strahlung die dem Zirkoneinschluß benachbarte Kohle in einem gewissen Wirkungsbereich, der je nach der Gestalt des letzteren mehr kugel- oder ellipsenförmig sein kann, in eine stärker reflektierende, sehr harte, anthrazitartige Masse umgewandelt wird. Gegenüber der meist weit geringer inkohlten Hauptmenge der Kohle tritt der geschilderte radioaktive Hof durch auffallende Helligkeit und hohe Schleifhärte (Relief!) im normalen Anschliffbild deutlich hervor (Abb. 4—12). Der eigentliche Zirkonkristall im Innern des „Kontakthofes“ erscheint dagegen je nach dem Grade seiner Zersetzung mehr oder weniger grau gefärbt.

Vorwegnehmend sei nun bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß auf Grund der vorliegenden Anschliffuntersuchungen, die durch Dünnschliffuntersuchungen und chemisch-analytische Prüfungen ergänzt wurden, sich zwei Hauptgruppen von Zirkonen in den Kohlenflözen feststellen ließen:

1. Zirkone ohne Zonarstruktur mit wesentlich stärkerer Radioaktivität; letztere machte sich durch stark ausgeprägte Kontakthöfe bemerkbar. Zirkone dieses Typs treten in ursprünglich idiomorphen, doch nachträglich meist randlich korrodierten, oft zerbrochenen Kristallen auf. Erscheinen im Anschliff: grau; Typ: Malakon.
2. Zirkone mit deutlicher Zonarstruktur ohne oder mit weit geringerer Radioaktivität; idiomorphe Kristalle, nicht oder nur wenig randlich korrodiert mit heller erscheinender, stärker reflektierender, widerstandsfähiger Hauptkomponente und leichter radioaktiv zerfallender, im Anschliff grau erscheinender Nebenkompente; Typ: Zonarzirkon.

### 1. Zirkontyp: Malakon

Bei kohlenpetrographischen Untersuchungen an Kohlen der verschiedensten Reviere und geologischen Formationen (16) wurden nun wiederholt in der Kohle selbst sowie in den darin eingelagerten Kohlen-tonsteinen und Brandschiefern im Mikroanschliffbild Kristalle bzw. Kristallbruchstücke beobachtet, die sich durch ihre radioaktiven Höfe und auf Grund eines gelegentlichen quantitativ chemischen Nachweises



als Zirkone ( $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ ) erwiesen. Nach Herausbohren einer kleinen Partie aus dem Anschliff, in dem Zirkon beobachtet wurde, versachte man diese und schloß den Rückstand im Platintiegel mit etwas wasserfreier Soda auf. Hiernach erfolgte der spezifische Zirkonnachweis der in Salzsäure aufgelösten Substanz mittels Tüpfelreaktion nach Feigl auf mit p-Dimethylaminoazophenylarsinsäure imprägniertem quantitativen Filter durch den charakteristischen braunen Fleck. Hierbei war es recht bemerkenswert, daß die radioaktive Th-U-Strahlung nicht nur die enge Nachbarschaft der unmittelbar in der Kohle lagernden Zirkone, also die Kohlensubstanz allein „metamorphosiert“ hat, sondern daß auch in Brandschiefern und „fireclays“ um jene Zirkone die leicht bituminöse benachbarte Tonsubstanz in einen harten, unterm Mikroskop im Anschliff heller erscheinenden Kontakthof umgewandelt wurde. Dies lassen deutlich die Anschliffbilder mit Zirkoneinschlüssen eines Brandschiefers der Grube Velsen (Saar) (Abb. 1) sowie einer Probe „Fireclay 5“ aus einer indischen Kohlengrube (Abb. 2, 3) erkennen.

Aber nicht nur in Zwischenmitteln von Kohlenflözen, sondern auch in der Kohle selbst wurden oft Einschlüsse von Zirkonkristallen festgestellt. So konnte ich diese charakteristischen Fremdkörper mit den sofort ins Auge fallenden Kontakthöfen besonders häufig in Driftkohlen der indischen Gondwanaformation, also im unteren Perm, beobachten. Vor allem waren sie in den Barakar-Schichten von Giridih/Bihar, und zwar in den Flözen Jublee, Deep, Kolimoran und Joktiabad (Abb. 4, 5, 20, 23—25) sowie im 12. Flöz der Grube East Bhalgora (Abb. 27, 28) und auch sonst im Iharia-Revier und weiterhin im Revier von Madhya Pradesh (Abb. 22) und in den jüngeren Raniganj-Schichten im Dishergarhflöz der Grube Santoria/Setalpur (Abb. 21) vertreten.

Auch in der ebenfalls allochthonen Steinkohle der Grube Stockheim (Oberfranken) wurden verschiedene Zirkonkristalle aufgefunden (Abb. 29). Von den zahlreichen anderen im Verlauf der vorgenannten Untersuchungen festgestellten Vorkommen von Zirkonkristallen in der Kohle seien hier der Kürze halber nur einige wenige angeführt. So gelang es, dieses Mineral unter anderen in folgenden Gruben bzw. Revieren festzustellen: Grube Maurits, Geleen (Holland) (Abb. 6), Carmaux (Frankreich) (Abb. 31), Meiklehill-Wee-Flöz, Clyde (Schottland) (Abb. 32), Hausvannflöz (Culm), Bäreninsel (Norwegen) (Abb. 34), Thunheimflöz (Oberdevon), Bäreninsel (Abb. 35, 36), Grube St. Ingbert (Abb. 10, 30) und Camphausen (Abb. 38) (Saar). Viele Zirkonkristalle in ganz besonders schöner Ausbildung fand ich ferner in einer nordamerikanischen Gaskohle, und zwar in der Hauptsache in deren stark vorwiegenden, oft mit Mineralsubstanz der verschiedensten Art durchsetzten Duritepartien (Abb. 9, 17—19, 33). Geradezu als eine Fundgrube für

Zirkonkristalle erwiesen sich ferner gewisse Kohlentonsteine. So konnte ich solche unter anderen im Tonstein des Flözes Ernestine, Thiers (Nordfrankreich) (Abb. 7), im Tonstein Tgr. der Grube Simon (Abb. 12—16) und im Tonstein  $2\frac{1}{2}$  (?) St. Charles, Kleinrosseln (Lothringen) (Abb. 41) sowie im Kristalltonstein  $2\frac{1}{2}$  der Gruben Velsen, Camphausen (Abb. 11, 40) und Jägersfreude (Saar) (Abb. 39) und im Tonstein 0 der Grube La Houve, Kreuzwald (Lothringen) (Abb. 42) beobachten. Außerdem fand ich Zirkonkristalle in einer ganzen Reihe von Ruhrtonsteinen (15), so im Tonstein der Flöze Karl Unterbank, Erda, Kolibri (3) und anderen sowie in dem quarzreichen Tonstein von Flöz Wilhelm der Zeche Heinrich Robert, Hamm (Abb. 37) und in der verquarzten Kohle des Flözes Albert (?) der Zeche Neumühl bei Duisburg (Abb. 8). Außerdem konnte ich Zonarzirkon wiederholt im Tonstein des 12. Flözes der Segen Gottesgrube bei Waldenburg in Schlesien und Malakon im kristallarmen, dichten Tonstein der Windrock-Kohle von Capuchin Creek in Scott County, Tennessee (USA) beobachten.

Wenn auch nun in den meisten Fällen die idiomorphe Gestalt der beschriebenen Zirkonkristalle noch klar zu erkennen ist, zeigen ihrer viele doch bereits — offenbar infolge ihrer Radioaktivität — deutliche Zerfallserscheinungen. Erste Anzeichen dieser Art scheinen sich in den meist fein korrodierten bzw. abgebröckelten Umrißformen bemerkbar zu machen. Schließlich erfolgt dann mitunter ein regelrechter Zerfall in einzelne Spaltstücke (Abb. 3, 6, 8, 20), wobei man aber auch berücksichtigen muß, daß in Einzelfällen der kugelförmige Kontakthof in der Kohle um den Zirkon herum durch die Anschlifffläche nur peripher erfaßt worden sein kann und hierbei der eigentliche Kristall im Zentrum nicht getroffen wurde. Jedenfalls erscheinen die Zirkonkristalle hochlichtbrechend und im Vergleich zu dem stark inkohlten Hof der sie umgebenden Kohle ihr gegenüber deutlich dunkler grau, bisweilen mit einem leichten Stich ins Rosafarbene. Auf Grund dieser charakteristischen Eigenschaften ist das Mineral deutlich als Zirkon (Malakon) zu identifizieren.

Es ist nun eine jedem Kohlenpetrographen bekannte Tatsache, daß die Exine in den Kohlen, also im wesentlichen Kutikulen, Mikro- und Megasporen mit zunehmender Inkohlung sich immer mehr aufhellen und schließlich gänzlich verschwinden. So findet im Gegensatz zu den Gas- und Gasflammkohlen bereits im Fettkohlenzustand eine deutliche Aufhellung dieser Bitumenkörper statt, die nach der unteren Fettkohle hin immer stärker in Erscheinung tritt. Im Eßkohlenstadium bei etwa 19—12% flüchtigen Bestandteilen (waf) des Vitrits sind die Protobitumina dann nur noch sehr schlecht im Anschliff unter Öl zu erkennen, um schließlich bei den Kohlen der anthrazitischen Inkohlungsstufe (unter 10% flüchtige Bestandteile) (waf) bei normaler Hellfeldbeleuchtung gänzlich zu verschwinden. Indessen haben ein-

gehende petrographische Untersuchungen gezeigt, daß die Exine sich bei dieser Aufhellung und Zersetzung unter Methanabspaltung nicht alle gleichmäßig verhalten (17), sondern daß das Kutin der Blattoberhäute empfindlicher als die Exinsubstanz der Mikrosporen reagiert, und letztere sich wiederum leichter im Verlaufe der Inkohlung zersetzt als die Grundsubstanz der widerstandsfähigeren Megasporen, die im Flammkohlenstadium oft noch rotbraun erscheinen, während benachbarte Mikrosporen bereits grau geworden sind. So bietet offenbar das Studium der von der Zentralpartie der radioaktiven Kontakthöfe nach außen hin abklingenden Kontaktinkohlung der Kohle um die Zirkonkristalle herum einer eingehenden und systematischen Untersuchung noch manche Möglichkeit zum Studium dieser Verhältnisse. Die Abb. 13, 17 und 18, die — wohl bisher einzig in ihrer Art — sehr deutlich und überzeugend die teilweise und stufenweise Umwandlung von Mega- und Mikrosporen sowie Kutikulenresten durch radioaktive Kontaktinkohlung benachbarter Zirkonkristalle veranschaulichen, lassen offenbar eine teilweise „Metamorphose“ dieser Exine einer Gaskohle in anthrazitische Substanz erkennen.

Indessen hatten im Verlauf der vorliegenden Untersuchungen vergleichende Beobachtungen an Zirkonkristallen in Kohlen zu dem Ergebnis geführt, daß nicht alle Zirkone im Verhältnis zu ihrer Masse gleichstarke Kontakthöfe gebildet haben. Daraus folgt, daß es derartige Kristallindividuen mit stärkerer, schwächerer und gewisse zonar gebaute mit anscheinend sehr schwacher oder kaum in Erscheinung tretender Radioaktivität gibt. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen in letzter Zeit auch die englischen Forscher Ford und Ollier (18). Sie betteten verschiedene Zirkone in die Emulsion eines photographischen Films ein. Nach den durch  $\alpha$ -Teilchen auf dem Film hinterlassenen Spuren konnte festgestellt werden, daß vier verschiedenen stark radioaktive Zirkontypen vorkommen. Auf Grund der Entstehungsbedingungen von Zirkonen kann somit die spezifische Aktivität eines Zirkons als Funktion der U-Th-Konzentration des Muttermagnas angesehen werden. Die Verfasser schlagen vor, daß so markierte Zirkone zur Aufklärung petrologischer Probleme als Tracer herangezogen werden.

In der oben bereits erwähnten, vorwiegend duritischen bzw. clauduritischen nordamerikanischen Gaskohle wurden Zirkonkristalle in reichlicher Menge nachgewiesen. So gelang es beispielsweise, in einer Anschliffpartie von  $10 \times 60$  mm 45 Zirkone ohne Zonarstruktur der Gruppe 1 (s. oben) und 11 Zonarzirkone der Gruppe 2 neben Einschlüssen von Quarz und Kaolinitkristallen zu beobachten. Zwecks Isolierung der Schwerminerale wurde der Kohlenanschliff unter 0,2 mm zerkleinert und verascht. Sodann wurde der Aschenrückstand in einer Dichtelösung der Wichte 2,9 (Bromoform) gut aufgeschwemmt und zentrifugiert. Die Sinkfraktion wurde abfiltriert und getrocknet. Herr



Dr. H e i n z M e i x n e r, Bergdirektion Knappenberg (Kärnten) führte auf meine Bitte die Pulveranalyse durch, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte, und sandte mir folgenden Befund:

„In der Sinkfraktion der Dichte über 2,9 konnten die Schwerebestandteile durch Einbettung in verschiedenen Immersionsmedien genau untersucht werden. Turmalin ist nicht vorhanden, sicher auch kein Xenotim.

Die Aschenfraktion (d größer 2,9) enthält einen hohen Anteil von hochlicht- und hoch doppelbrechenden, gedrunen bis schlank säuligen, oft doppelseitig pyramidal begrenzten tetragonalen, farblosen bis etwas getrübten, häufig schön zonar gebauten Kriställchen. Mit Lichtbrechungen über 1,900 kommt nur Zirkon in Betracht, bei dem auch Zonarbau eine häufige Erscheinung ist. Das Mineral ist optisch einachsigt mit positivem Zonencharakter. Für kristallographische Goniometermessungen sind die Kriställchen zu klein, doch stimmt das bei starker Vergrößerung beobachtbare Habitus- und Trachtbild durchaus zu üblichen Zirkonkombinationen etwa mit m (110), s (111) und z (361), wodurch das an den Köpfen etwas „gerundete“ Aussehen auch bedingt wird.

Es sind das ganz fraglos gleichartige Zirkonkriställchen, wie sie zonar und unzonar (teilweise mit pleochroitischen Höfen) in Anschliffen von saarländischen und indischen Kohlen von Ihnen beobachtet worden sind. An Größen wurden im Pulverpräparat für die Zirkonkriställchen zum Beispiel gefunden:  $85 \times 29 \mu$ ,  $46 \times 16 \mu$ ,  $160 \times 50 \mu$ ,  $70 \times 20 \mu$ ,  $93 \times 21 \mu$ ,  $42 \times 30 \mu$ ,  $63 \times 30 \mu$ ,  $50 \times 8 \mu$  und  $34 \times 13 \mu$ .“

Nicht so erfolgreich war das Ergebnis von drei bei der Firma Dr. K r a n t z, Bonn, hergestellten Dünnschliffen des zirkonhaltigen Durits (USA). Herr Dr. M e i x n e r teilte mir hierzu folgendes mit:

„Nur Schliff 1a enthält ein kleines Korn von  $15 \mu$  Durchmesser, das nicht zonar ist und hohe Licht- und Doppelbrechung hat; den einachsigt positiven Charakter konnte ich daran eindeutig feststellen. Alles das paßt zu Zirkon. Aber es war eben das einzige Korn und bedauerlicherweise ist von den zonar gebauten Körnern gar nichts zu sehen. Sie haben die Schliffe nun jedenfalls an Material ausführen lassen, in dem Sie aus Anschliffen diese Kristalle zahlreich enthalten wußten. Das kann nur so erklärt werden, daß beim Dünnschleifen diese kleinen harten Kristalle fast quantitativ herausbrechen und dadurch sich der weiteren Untersuchung entziehen. Die günstigste Gewinnungs- und Anreicherungsverfahren scheint mir noch immer vorsichtiges Veraschen zu sein.“

Diese Erklärung erscheint recht einleuchtend, da die spröden Zirkonkriställchen selbst aus der Anschliff-Fläche oft ausbrechen (vgl. Abb. 9, 12, 13, 17, 22, 26, 42).



## 2. Typ des Zonarzirkons

Wie bereits oben erwähnt, wurden neben dem Zirkontyp „Malakont“, ohne Zonarstruktur mit stark ausgeprägtem radioaktiven Kontakthof, auch deutlich zonar gebaute Zirkone beobachtet. Diese zeigten kaum oder nur schwache Kontakthöfe in der Kohle, besaßen also offenbar auch eine geringere Radioaktivität als die zuerst beschriebenen. Sie erscheinen in der Regel in idiomorphen nicht oder nur selten randlich ein wenig korrodierten Kristallen. Die äußeren, sich durch ihr höheres Relief härter und widerstandsfähiger erweisenden Zonen sind im Anschliff heller und stärker reflektierend. Sie bilden die Hauptkomponente, auf der Anschliff-Fläche weiß mit einem Stich ins Gelbliche oder Rötliche erscheinend. Die dazwischenliegenden, mengenmäßig oft stark zurücktretenden, anscheinend leichter dem Zerfall unterworfenen Zonen der Nebenkomponeute zeigen den gleichen hellgrauen Farbton wie die unter Gruppe 1 beschriebenen, stark radioaktiven Zirkone vom Malakontyp und scheinen oft infolge radioaktiver Zerfallswirkungen ein Bersten und Auseinanderbrechen gewisser Zonarzirkone zu verursachen (Abb. 44—48, 56).

In der Kohle selbst wurden die genannten Zonarzirkone weit seltener angetroffen als die Zirkone vom Malakontyp. Nachgewiesen wurden sie unter anderen etwas reichlicher in vorwiegend duritischen Partien der schon oben erwähnten nordamerikanischen Gaskohle (Abb. 49—51). Dagegen wurden sie häufiger in gewissen Tonsteinen beobachtet, so besonders in schönen Kristallen im Tonstein Tgr. (5) der Grube Simon, Kleinrosseln (Lothringen) (Abb. 43—48), im Tonstein 0 des Flözes Wahlschied, Riegelsberg (Saar) (Abb. 52), im Tonstein 5 der Grube St. Ingbert (Saar) (Abb. 56) und besonders zahlreich im Tonstein 3 der Gruben Velsen (Abb. 54, 55) und Frankenholz (Saar) (Abb. 53). Hier wurde unter anderen erstmalig bei Faziesuntersuchungen von Tonsteinlagen in vertikaler und horizontaler Richtung Zonarzirkon sozusagen als „Leitmineral“ festgestellt, der in den überlagernden grauackon- und arkoseartigen Sedimenten ebenso vertreten ist wie in den einzelnen Entwicklungsstufen der Tonsteine dieses Gebiets: Pseudomorphosentonstein - kristallarmer dichter Tonstein - Kristalltonstein und durch seine charakteristische Erscheinungsform, insbesondere bei Anschliff-, aber auch bei Dünnschliffuntersuchungen, immer wieder auffiel und somit auf genetische Beziehungen zu den Ausgangssedimenten hinwies (5). Auch in dem Fireclay 5 einer indischen Steinkohlengrube wurden neben Zirkonen vom Malakontyp (Abb. 2, 3) auch schön ausgebildete Zonarzirkone (Abb. 55) angetroffen. Aus Erscheinungsform, Erhaltungszustand und der oben geschilderten „Durchläufurnatur“ kann daher wohl als ziemlich sicher angenommen werden, daß es sich bei den Zirkonen im Bereich der Kohlenflöze um Relikte aus klastischen Gesteinmassen handelt. Auf Grund ihres häufigen Auftretens in den Ton-

steinen der Kohlenlager und den benachbarten Ausgangssedimenten ist es daher abzulehnen, wenn S t a c h (14) aus dem Vorkommen von Zirkon in Tonsteinlagen auf deren vulkanische Herkunft schließt, einzig und allein mit der Begründung, „daß gerade Zirkon in Eruptivgesteinen weit verbreitet sei“.

In den Aschenrückständen der Steinkohlen gilt das Element Zirkon als ein etwas häufiger auftretendes Spurenelement. Nach V. M. G o l d s c h m i d t (19) kommt es zu maximal etwa 0,5% darin vor. Im Vitrit des Flözes Katharina der Zeche Victoria, Lünen (Westfalen) fand O t t e (20) spektroskopisch 0,7% Zr im Aschenrückstand und kommt auf Grund ihrer Untersuchungsergebnisse zu dem Schluß, daß Zirkon ein an die organische Substanz der Kohle, das heißt, an die primär — ursprüngliche — Pflanzenasche gebundenes Element darstellt.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß es auf dem Gebiet der Einlagerung von Mineralsubstanz in der Kohle noch viele Fragen stofflicher, gefügekundlicher und genetischer Art zu klären gibt. Es wäre daher vom Standpunkt der Aufbereitungstechnik und der Kohlenpetrographie zu begrüßen, wenn die älteren, meist regional begrenzten Arbeiten hierüber (21, 22, 23 u. ä.) durch eingehende neue und umfassende Studien an Kohlen der verschiedensten Reviere und geologischen Formationen ergänzt würden.

### Zusammenfassung

Es wurden zahlreiche Vorkommen von Zirkonkristallen im Bildungsraum von Kohlenflözen der verschiedensten Länder und geologischen Formationen untersucht und beschrieben. Danach kommen Zirkone nicht nur im Nebengestein der Flöze, sondern auch in den Flözmitteln der Brandschiefer- und Tonsteinlagen sowie in ähnlichen Einlagerungen und in der Kohle selbst vor.

Zirkonkristalle wurden hier in der Hauptsache in zwei verschiedenen Erscheinungsformen angetroffen:

1. Zirkon ohne Zonarstruktur mit verhältnismäßig starker Radioaktivität, wodurch die umgebende Kohle in einen Kontakthof mit stärkerer Inkohlung umgewandelt wurde: Typ M a l a k o n.
2. Zirkon mit deutlicher Zonarstruktur und meist ( $\pm$  weit) geringerer Radioaktivität: Typ Z o n a r z i r k o n.

Beide Zirkontypen sind auf Grund ihrer charakteristischen Merkmale vor allem auch ausgezeichnet im Anschliff zu identifizieren.

### Schrifttumsnachweis

1. P a r k s , B. C., Mineral Matter in Coal. Second Conference on The Origin and Constitution of Coal. Nova Scotia Department of Mines, Nova Scotia Research Foundation; June 18—20, 1952, Crystal Cliffs, Nova Scotia.

2. Hoehne, K., Die Quarzlage in Flöz Kreftenscheer 2 der Eßkohlschichten des Ruhrkarbons, eine Flözverkiegelung. *Geologie*, S. 3—27. Berlin (1954).
3. Hoehne, K., Zur Ausbildung und Genese der Kohlentonsteine im Ruhrkarbon. *Chemie der Erde* **17**, 7—28 (1954).
4. Schüller, A., Zur Nomenklatur und Genese der Tonsteine. *N. Jb. Miner. usw. Mh.* **5**, 97—109 (1951).  
Schüller, A., und Graßmann, H., Über den Nachweis von echtem Leverierit in Tonsteinen aus unterkarbonen Steinkohlenflözen von Dobrilugk. *Beitr. Min. u. Petr.* **2**, 269—278. Heidelberg (1949).
5. Guthörl, P., Hoehne, K., und Schüller, A., Monographie der Saartonsteine. Erscheint demnächst in *Geologie*, Berlin 1957.
6. Hoffmann, H., und Hoehne, K., Die allochthone Permkohle von Stockheim (Oberfranken) und die Driftkohlen der Gondwanaformation Australiens, Indiens und Südafrikas. *Proc. International Committee for Coal Petrology* **2**, 62—65 (1956).
7. Hoehne, K., Kaolinkristalle und Quarzneubildungen in indischen Steinkohlen. *Chemie der Erde* **16**, 211—222 (1953).
8. Hoehne, K., Bildung von Quarziten in Flözen des Ruhrkarbons. *Geologie* **3**, 170—196. Berlin (1954).
9. Thiessen, R., Ball, C. G., and Grotts, P. E., Coal ash and coal mineral matter. *Id. Engng. Chem.* **28**, 355 (1936).
10. Ball, C. G., Contributions to the study of coal. Mineral matter of No. 6. Bed coal at West Frankfort, Franklin County, Ill.: Illinois State Geol. Survey Rept. of Investigations **33**, 106 ff. (1935).
11. Kukuk, P., Bemerkenswerte Einzelercheinungen der Gasflammkohlen-schichten in der Lippemulde. *Glückauf* **56**, 805—810 (1920).
12. Ramdohr, P., Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1948. S. 544—546.
13. Betschtn, A. G., Lehrbuch der Mineralogie. VEB Verlag Technik, Berlin 1953. S. 446 ff.
14. Stach, E., Vulkanische Aschenregen über dem Steinkohlenmoor. *Glückauf* **86**, 41—50 (1950).
15. Hoehne, K., Auffindung neuer Tonsteinlagen im rheinisch-westfälischen Steinkohlengbiet und ihre Bedeutung für eine einheitliche Flözbezeichnung des Ruhrkarbons. *Decheniana* **105/106**, 33—48 (1951/52).
16. Hoffmann, H., und Hoehne, K., Über das plastische Verhalten von Steinkohlen. *Brennstoffchemie* **35**, 202—211, 236—246, 269—275, 298—304 (1954).
17. Teichmüller, R. u. M., Inkohlungsfragen im Ruhrkarbon. *Z. Dtsch. Geol. Ges.* **99**, 40—77 (1947).
18. Ford, I. H., und Ollier, C. D., Radioaktivität von Zirkonen. *Nature (London)* **176**, 834 (1955).
19. Goldschmidt, V. M., The occurrence of rare elements in coal ashes. *Coal Research*, June 1944 Scientific and Techn. Reports of the BCURA.
20. Otte, M. U., Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen. *Chemie der Erde* **16**, 239—294 (1953).
21. Gauger, A. W., Barrett, E. P., and Williams, F. J., Mineral matter in coal, a preliminary report. Pennsylvania State College Mineral Industries Exp. Sta., Techn. Paper 13, 10 pp. (1934).
22. Lessing, R., Coal ash and clean coal. *Royal Soc. Arts, London*, 1926, 48 pp.
23. Sprunk, George C., and O'Donnell, H. J., Mineral matter in coal. Bureau of Mines Techn. Paper 648, 67 pp. (1942).



## Tafelerklärungen

## Tafel I

Abb. 1. Zirkon (grau) im Brandschiefer der Zeche Velsen (Saar); Westfal C (weiß: kohlige Bestandteile und Kontakthof; dunkel: Tonsubstanz). Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 2. Zirkon (grau) und wurmförmige Kristalle von Kaolinit (hell) im Fireclay 5 einer indischen Driftkohle. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 3. Zerbrochener Zirkonkristall mit radioaktivem Kontakthof (hell) im Fireclay 5 einer indischen Driftkohle. Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

Abb. 4. Zirkon in Duritpartie der indischen Driftkohle, Kolimoranflöz, Giridih, Bihar. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 5. Zirkon im Duroclarit der indischen Driftkohle, Joktiabadflöz, Giridih, Bihar. Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

Abb. 6. Zerfallenes Aggregat von Zirkonkristallen in tonreicher Duritpartie eines Fettkohlenflözes der Zeche Maurits, Geleen (Holland). Anschliff;  $v = 170$ .

## Tafel II

Abb. 7. Zirkon (grau) in Kohlenschliere (weiß) des Tonsteins aus Flöz Ernestine, Thiers (Nordfrankreich), daneben Kaolinitkristalle (schwarz). Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 8. Zirkonsammlung (grau) in Vitritschliere (weiß) einer Quarzeinlagerung (grau, hohes Relief), Flöz Albert (?), Zeche Neumühl, Duisburg. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 9. Zwei Zirkonkristalle, davon der untere fast ganz ausgebrochen (Ausbruchsstelle schwarz) im Durit einer nordamerikanischen Gaskohle. Anschliff;  $v = 700$ .

Abb. 10. Zirkon im Durit der Zeche St. Ingbert (Saar). Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

Abb. 11. Zwei Zirkonkristalle im Duroclarit des Kristalltonsteins  $2\frac{1}{2}$  im Wrangelflöz der Zeche Camphausen (Saar). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 12. Zirkonkristall im Pseudomorphosentonstein Tgr. der Zeche Simon, Kleinrosseln (Lothringen). Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

## Tafel III

Abb. 13. Starke radioaktive Kontaktinkohlung (weiß) im Wirkungsbereich von zwei zum Teil ausgebrochenen (schwarz) Zirkonkristallen (grau) einer Megaspore im Duritstreifen von Tonstein Tgr., Grube Simon, Kleinrosseln (Lothringen). Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 14. Zirkonkristall (grau) mit radioaktivem Kontakthof (weiß) in mineralstoffreicher Duritpartie von Tonstein Tgr., „Simon“, Kleinrosseln. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

## Tafel IV

Abb. 15. Großer idiomorpher Zirkonkristall (grau) wie Abb. 12. Quarzkörner (grau, hohes Relief), lamellare Pseudomorphosen von Kaolinit nach Glimmer mit weißen Körnchen eines Titanminerals (Rutil?) und linsenförmige Kaolinitkristallknäuel (Mitte, dunkelgrau); darüber Vitritstreifen (weiß) mit Sprüngen. Tonstein Tgr., „Simon“, Kleinrosseln. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 16. Kleiner Zirkonkristall mit radioaktivem Kontakthof (helles, hohes Relief) in dünngepackter Claritpartie des Kristalltonsteins ( $2\frac{1}{2}$ ?), Grube St. Charles, Kleinrosseln (Lothringen). Anschliff;  $v = 170$ .

## Tafel V

Abb. 17. Zwei Zirkonkristalle (einer mit dreieckigem Umriß, grau, der andere ausgebrochen, Ausbruchsstelle schwarz) mit radioaktivem Kontakthof haben in



Duritpartie einer nordamerikanischen Kohle Megaspore zum Teil stark metamorphosiert (Aufhellung!). Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 18. Ausgebrochener Zirkonkristall (grau) mit Kontakthof (weiß) hat eine starke Inkohlung am Ende einer Megaspore hervorgerufen. Durit einer nordamerikanischen Gaskohle. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

#### Tafel VI

Abb. 19. Zackig ausgebrochener Zirkonkristall (dunkelgrau) mit etwas schwächer erscheinendem Kontakthof in Duritpartie einer nordamerikanischen Gaskohle. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 20. Infolge radioaktiver Vorgänge zerfallener Zirkonkristall (grau) mit heller erscheinendem Kontakthof neben Splitterquarz (grau, hohes Relief) im Clarodurit einer Driftkohlenpartie aus Flöz Jublee, Giridih/Bihar (Indien). Anschliff;  $v = 170$ .

#### Tafel VII

Abb. 21. Kleiner Zirkonkristall (hellgrau) mit radioaktivem Kontakthof neben „Quarzsplittern“ im Duroclarit des Dishergarhflözes, Grube Santoria, Setalpur (Indien). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 22. Zirkon mit radioaktivem Kontakthof im Clarodurit von Flöz B<sub>1</sub>, Madhya, Pradesh (Indien). Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

#### Tafel VIII

Abb. 23. Zirkon im aschereichen Durit der indischen Driftkohle aus Flöz Koli-moran, Giridih (Indien). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 24. Zirkon im Duroclarit der indischen Driftkohle aus dem Deepflöz, Giridih (Indien). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 25. Zirkon im Duroclarit der indischen Driftkohle aus dem Joktiabadflöz, Giridih (Indien). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 26. Teilweise ausgebrochener Zirkon (grau) neben Quarzneubildungen und feinen Toneinlagerungen (dunkel) im Clarodurit der indischen Driftkohle aus dem 12. Flöz, East Bhalgora, Bihar (Indien). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 27. Zirkon im Duroclarit der indischen Driftkohle aus Flöz 12, East Bhalgora, Bihar (Indien). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 28. Zirkonkristall im aschenreichen Durit der indischen Driftkohle aus Flöz 12, East Bhalgora, Bihar (Indien). Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 29. Zirkon in aschen- und inertreicher Schliere des Vitrits der allochthonen Kohle von Stockheim (Oberfranken). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 30. Zirkonrest wie Abb. 10 in duroclaritischer Fettkohle der Zeche St. Ingbert (Saar). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 31. Zirkon im Clarodurit von Carmaux (Frankreich). Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 32. Zirkon im Duroclarit des Meiklehill Wee-Flözes, Clydebecken (Schottland). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 33. Zirkon im Durit einer nordamerikanischen Gaskohle. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 34. Zirkon in inertreicher Culmkohle von Hausvann, Bäreninsel. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 35. Zirkon im Durit der Oberdevonkohle des Thunheimflözes, Bäreninsel. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 36. Zirkonrest im Durit der Oberdevonkohle des Thunheimflözes, Bäreninsel. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 37. Zirkon im quarzreichen Tonstein des Flözes Wilhelm der Grube Heinrich Robert, Hamm (Westfalen). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 38. Zirkon aus Kohlenschliere des Kristalltonsteins  $2\frac{1}{2}$  aus Flöz 6 der Zeche Camphausen (Saar). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 39. Zirkon umgeben von Kaolinitkristallen im Wrangeltonstein der Zeche Jägersfreude (Saar). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 40. Zwei Zirkonkristalle im Durit des Wrangeltonsteins, „Camphausen“ (Saar). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 41. Zirkon neben Quarzsplittern und Kaolinitkristallen im Kristalltonstein ( $2\frac{1}{2}$ ?), Zeche St. Charles, Kleinrosseln. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 42. Zirkon in Vitritschliere des Kristalltonsteins 0 der Zeche La Houve, Kreuzwald (Lothringen). Anschliff;  $v = 170$ .

#### T a f e l IX

Abb. 44. Zonarzirkon, zum Teil zerstört oberhalb einer Semifusinitlinse (weiß) im Tonstein Tgr., „Simon“, Kleinrosseln (Lothringen). Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 45. Zonarzirkon wie Abb. 44;  $v = 700$ .

Abb. 46. Wohl ausgebildeter Zonarzirkon im Tonstein Tgr. „Simon“, Kleinrosseln. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 47. Zonarzirkonkristall wie Abb. 46;  $v = 700$ .

Abb. 48. Zonarzirkon in aschen- und inertreicher Duritpartie. Tonstein Tgr., „Simon“, Kleinrosseln. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 49. Zonarzirkon im Durit einer nordamerikanischen Gaskohle. Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

#### T a f e l X

Abb. 50. Zwei Zonarzirkonkristalle in Duritpartie einer nordamerikanischen Gaskohle. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 51. Bruchstück eines Zonarzirkons aus dem Durit einer nordamerikanischen Gaskohle. Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

Abb. 52. Zonarzirkonkristall im Tonstein des Flözes Wahlschied, Grube Dr. Schäfer, Riegelsberg (Saar). Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

Abb. 53. Bruchstück eines Zonarzirkonkristalls aus Tonstein 3 der Grube Frankenholz (Saar). Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

Abb. 54. Zonarzirkonkristall im Pseudomorphosentonstein 3, Grube Velsen (Saar); Quarz (grau, hohes Relief), Siderit (grau, Hauptmenge), Tongrundmasse (schwarz). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 55. Zonarzirkonkristall im Fireclay 5 aus der Driftkohle einer indischen Kohlengrube. Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

#### T a f e l XI

Abb. 43. Zonarzirkon (weiß), Kaolinitkristalle (grau) mit sichtbarer Spaltbarkeit parallel zur Basis, Quarz (grau, hohes Relief) und Pseudomorphosen von Kaolinit nach Glimmer (fein weiß punktierte, graue Lamellen) im Pseudomorphosentonstein Tgr., „Simon“, Kleinrosseln (Lothringen). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 56. Zonarzirkonkristall durch radioaktive Vorgänge in der Kernpartie zerborsten. Tonstein 5, Grube St. Ingbert (Saar). Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

#### Anschrift des Verfassers:

Dr. K a r l H o e h n e , Völklingen (Saar), Parkhausweg 37.

[Aus dem Agrikulturchemischen und Bodenkundlichen Institut  
der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. F. Scheffer).]

# Zur Frage der Eisenoxydhydrate im Boden

Von **F. Scheffer**,  
**E. Welte<sup>1)</sup>** und **F. Ludwig**, Göttingen

Mit 3 Abbildungen im Text

Das durch die Verwitterung freiwerdende Eisen bildet im Boden vorwiegend Eisenoxydhydrate, die in vielen Fällen für die Bodenfarbe verantwortlich sind. Diese Farbeigenschaften der Eisenoxydhydrate werden durch den kristallographischen Bau bestimmt, der auch die Reaktionsfähigkeit, das kolloidchemische Verhalten und das mikromorphologische Gefüge dieser Verbindungsgruppe beeinflusst.

Der genetisch bedingte Zusammenhang zwischen Muttergestein und Klima als bodenbildende Faktoren einerseits und der Farbe der Eisenoxydhydrate andererseits (Terra rossa auf Kalkgestein, Roterden im warmen Klima) wirft die Frage auf, welche Beziehungen zwischen den Entstehungsbedingungen und den Erscheinungsformen der Eisenoxydhydrate im Boden bestehen, und ob es umgekehrt möglich ist, aus den Erscheinungsformen Rückschlüsse auf die Entstehungsbedingungen zu ziehen.

Da die Literatur über Eisenoxydhydrate über verschiedene naturwissenschaftliche Gebiete verstreut und seit über 20 Jahren keine zusammenfassende Darstellung dieser Verbindungsgruppe erschienen ist (2, 3), dürfte es angebracht sein, zur Behandlung dieser Frage neben eigenen Untersuchungen die wichtigsten bodenkundlich interessierenden Arbeiten über Eisenoxydhydrate zu berücksichtigen, um eine knappe, geschlossene Darstellung zu geben<sup>2)</sup>.

## 1. Formen und Entstehungsbedingungen der Eisenoxydhydrate

Von den Eisenoxydhydraten gibt es nur wenige Formen, die kristallisationsfähig sind. Abgesehen von denen des zweiwertigen Eisens,

<sup>1)</sup> Referent Prof. Dr. E. Welte, Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Straße 19.

<sup>2)</sup> Von der Wiedergabe experimenteller Einzelheiten wird abgesehen und dieserhalb auf die Dissertation „Über die Eisenoxydhydrate im Boden unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses auf den T-Wert der Tonminerale“ von F. Ludwig verwiesen (1), (Göttingen 1956).

die hier außer Betrachtung bleiben sollen, sind bodenkundlich von Bedeutung<sup>1)</sup>:

$\alpha$ -FeOOH	Goethit (Nadeleisenerz, Limonit)
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hämatit (Roteisenerz)
$\gamma$ -FeOOH	Lepidokrokit (Rubinglimmer)
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemit
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetit (Fe <sup>++</sup> und Fe <sup>+++</sup> )

Ihrem kristallographischen Bau nach bestehen diese Verbindungen aus einer dichten Kugelpackung von Sauerstoffatomen, die beim Goethit und Lepidokrokit durch die Hydroxylgruppen aufgeweitet und deformiert ist. Die kleinen Eisenatome befinden sich in den Lücken, welche die wesentlich größeren Sauerstoffatome zwischen sich freilassen. Bei den  $\alpha$ -Oxydhydraten (Goethit und Hämatit) ist die Kugelpackung der Sauerstoffatome hexagonal angeordnet, bei den  $\gamma$ -Oxydhydraten (Lepidokrokit, Maghemit und auch Magnetit) ist eine kubische Anordnung vorhanden.

Goethit und Hämatit treten in der Natur viel häufiger auf als die energiereicheren  $\gamma$ -Modifikationen Lepidokrokit und Maghemit (4). Das Eisen-3-hydroxyd Fe(OH)<sub>3</sub> kommt — im Gegensatz zum Aluminiumhydroxyd — in kristalliner Form nicht vor.

Über die im Boden anzutreffenden Formen liegen zahlreiche Untersuchungen vor (5—28), die vorwiegend an den eisenreichen Latosolen (Lateriten) durchgeführt wurden. In diesen ist der Gehalt an Eisenoxydhydraten stets so hoch, daß eine Bestimmung leicht möglich ist. Gefunden wurde vorwiegend Hämatit, der die rote Farbe dieser Böden verursacht, und oft auch Goethit.

Maghemit und Lepidokrokit wurden ebenfalls als Neubildungen in Latosolen nachgewiesen (5, 15, 19, 28).

Über die Entstehungsbedingungen der verschiedenen Eisenoxydhydrate im Boden ist wenig bekannt. Mögliche Wege weisen die zahlreichen experimentellen Untersuchungen über die Bildungsbedingungen der Eisenoxydhydrate (2, 3, 19, 29, 30, 31). Eine Auswertung dieser Ergebnisse zeigt, daß trotz verschiedener Widersprüche Gesetzmäßigkeiten erkennbar sind, die Abb. 1 wiedergibt und deren Richtigkeit durch röntgenographische Kontrolle der Fällungen nachgeprüft wurde (1).

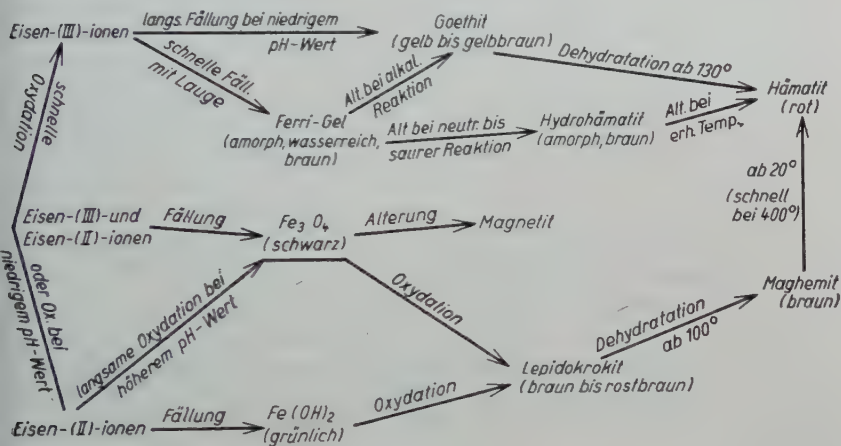
Eine Fällung von Eisenhydroxyden aus einer ionalen Lösung kann entweder durch Erhöhung der Hydroxylionen-Konzentration erfolgen oder durch Oxydation von Ferroionen zu Ferriionen, da das Löslichkeitsprodukt des Ferrihydroxydes ( $10^{-38}$ ) bedeutend niedriger ist als das des Ferrohydroxydes ( $10^{-14}$ ).

Ferriionen allein führen bei der Fällung stets zu Vertretern der  $\alpha$ -Oxydhydrate mit hexagonaler Anordnung der Sauerstoffatome. Bei

<sup>1)</sup>  $\beta$ -FeOOH ist eine weitere kristallisationsfähige, gelbgefärbte Form des dreiwertigen Eisens. Diese Modifikation ist synthetisch bei höheren Temperaturen herstellbar. In der Natur kommt sie nicht vor.



gleichzeitiger Gegenwart von Ferroionen entstehen dagegen  $\gamma$ -Oxydhydrate mit kubischer Gitteranordnung. Entscheidend für die Kristallstruktur ist also die Wertigkeit der Eisenionen im Moment der Bildung der Hydroxyde. Eine Oxydation von Ferroionen bei niedrigem pH-Wert bedingt folglich eine Ausfällung von  $\alpha$ -Oxydhydraten — im Gegensatz zur Oxydation bei höherem pH-Wert —, weil das größere Löslichkeitsprodukt des Ferrohxydes nicht erreicht wird.



*Fällung = Erhöhung des pH-Wertes*

*Alterung = Zunahme der atomaren Ordnung*

Abb. 1. Herstellungsbedingungen und Umwandlung der Eisenoxydhydrate.

Eine Fällung von Ferroionen durch Erhöhung des pH-Wertes führt zu grünlichen Ferrohxyden, die durch Oxydation in Lepidokrokite übergehen. Hierbei bilden sich gleichzeitig geringe Mengen Maghemit.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ferri- und Ferroionen entsteht bei einer Fällung durch Lauge ein schwarzer Niederschlag, der durch seinen starken Ferromagnetismus und die Farbe anzeigt, daß sich augenblicklich Magnetit gebildet hat, dessen Kristallgröße zunächst sehr winzig ist und der bei gleichzeitiger Oxydation sofort in Lepidokrokite übergeht. (Auch hierbei bildet sich etwas Maghemit.) Durch Alterung nimmt die Kristallgröße des Magnetits schnell zu. Schon nach wenigen Minuten ist er bedeutend schwerer oxydierbar.

Bei den Ferriionen ist die Geschwindigkeit der Fällung für den atomaren Aufbau der sich bildenden Oxydhydrate entscheidend. Eine langsame Fällung, die sich experimentell am einfachsten durch gedrosselte Oxydation einer Ferrolösung bei niedrigem pH-Wert verwirklichen läßt, führt nach einer Alterungszeit von wenigen Minuten

zur Ausflockung von Goethit, der an der gelben Farbe erkennbar ist (1)<sup>1)</sup>.

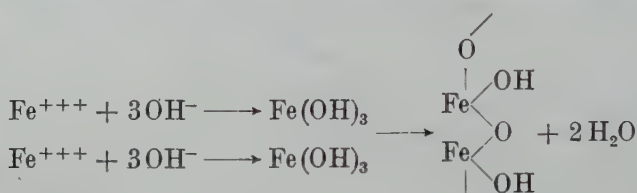
Wahrscheinlich spielt sich hier folgender Vorgang ab:



Durch sofortige Wasserabspaltung innerhalb jedes gebildeten  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Moleküls entstehen  $\text{FeOOH}$ -Moleküle, die sich zum Kristallgitter des Goethits zusammenfügen.

Eine schnelle Fällung der Ferriionen, die sich durch Zugabe von Lauge erreichen läßt, führt zu einem dunkelbraunen, voluminösen Gel, das sehr langsam altert.

Schematisch läßt sich dieser Vorgang folgendermaßen darstellen:



Die Bildung der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Moleküle erfolgt so schnell, daß die Wasserabspaltung zwischen den Molekülen vor sich geht. Es kommt zu einer Vernetzung der Eisenatome durch Hauptvalenzen über Sauerstoffbrücken.

Dieses frisch hergestellte Ferri-Gel altert bei alkalischer Reaktion zu Goethit, ein Vorgang, der vermutlich über Alkaliferriite führt (3). Goethit kann also, wie Abb. 1 zeigt, auf zwei verschiedenen Wegen entstehen, einmal direkt aus Ferriionen bei saurer Reaktion und zum anderen über den Umweg des Ferri-Gels bei alkalischer Reaktion.

Bei neutraler oder saurer Reaktion bildet sich aus dem Ferri-Gel durch Alterung der bei niedriger Temperatur stabile Hydrohämätit — eine amorphe, braune Vorstufe des Hämätits, die noch erhebliche Mengen Wasser enthält und bei fortschreitender Alterung stets zu Hämätit führt. Diese Bildungsmöglichkeit des Hämätits aus amorphen Vorstufen ist bodenkundlich von großer Bedeutung.

Bei Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  gehen Goethit und Lepidokrokit durch Dehydration in Hämätit bzw. Maghemit über. Nach Posnjak und Merwin (32) ist die Umwandlung des Goethits in Hämätit theoretisch erst bei Temperaturen über  $130^\circ\text{C}$  möglich. Experimentell ist sie aber erst ab  $180^\circ\text{C}$  zu beobachten, da sie anfangs sehr langsam einsetzt. Für Lepidokrokit dürfte der entsprechende Wert etwa  $30^\circ\text{C}$  niedriger liegen (3, 33). Aus DTA-Untersuchungen ist bekannt, daß der Umwandlungspunkt von Goethit und Lepidokrokit bei synthetisch

<sup>1)</sup> Nicht zu verwechseln mit  $\beta\text{-FeOOH}$ , das gleichfalls gelb gefärbt ist!

hergestellten und natürlichen Proben praktisch gleich ist (33). Wir müssen daraus den Schluß ziehen, daß eine Dehydration von Goethit zu Hämatit im Boden — abgesehen vielleicht von lateritischen Oberflächenkrusten — wenig wahrscheinlich oder sogar unmöglich ist.

Reiner Maghemit verwandelt sich bereits bei Zimmertemperatur sehr langsam in Hämatit (34). Schnell erfolgt die Umwandlung bei etwa 500° C. Hier können sehr geringe Mengen von Fremdionen (z. B. Aluminium), die isomorph im Gitter des Maghemits eingebaut sind, eine stabilisierende Wirkung ausüben (30)<sup>1)</sup>. In der Natur ist der energiereiche ferromagnetische Maghemit wenig verbreitet. Dieses dürfte auf seine geringe Stabilität gegenüber Hämatit zurückzuführen sein.

Auf Abb. 2 wird unter Verwendung eigener Untersuchungen und entsprechender Literaturangaben versucht, die Bildungsmöglichkeiten im Boden schematisch darzustellen. Goethit und Hämatit finden sich vor allem in den gut oxydierten oberen Horizonten der Laterite (16). Goethit soll in diesen Böden Hanglagen (17) oder feuchtere Stellen bevorzugen, Hämatit die trockneren Lagen. Als Ausgangsbasis ihrer Entstehung dürften Ferri-Gele anzusehen sein. Ausführlich befaßt sich v a n d e r M a r e l (22) mit den Entstehungsbedingungen der Eisenoxydhydrate. Nach seiner Auffassung bildet sich Goethit in der Natur durch Oxydation von Ferrobikarbonat. Auf eine Oxydation von Ferro-

<sup>1)</sup> Dies erklärt die Unterschiede der DTA-Kurven von Lepidokrokit I und II auf Abb. 3.

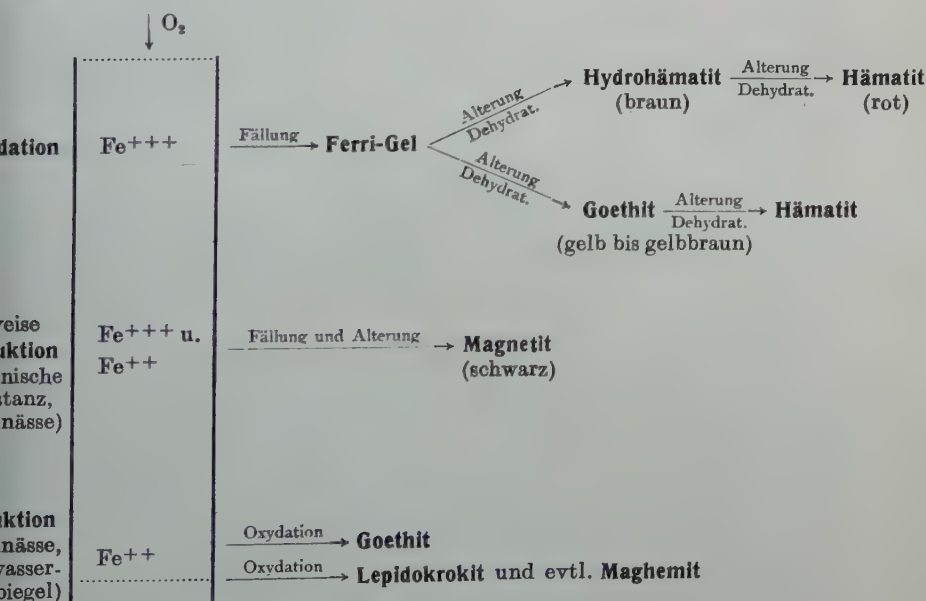


Abb. 2. Versuch einer Darstellung der Entstehung der Eisenoxydhydrate im Boden.

ionen ist wohl auch das Vorkommen von Goethit in staunassen Lößböden zurückzuführen (25). Auf diesen Standorten findet man fast reinen Goethit in konkretionärer Form um ehemalige Wurzelkanäle ausgebildet. Lepidokrokit soll im Boden durch Oxydation von ferroorganischen Verbindungen gebildet werden (22). Brown (24) fand Lepidokrokit in britischen Gleyböden neben Goethit. Eine genaue Untersuchung über die Zusammensetzung der in Gleyböden als rostbraune Flecken auftretenden Eisenoxydhydrate steht noch aus. Ferromagnetische Eisenoxydhydrate wurden wiederholt im Boden nachgewiesen. Doch bleibt es fraglich, ob es sich hier um Maghemit oder Magnetit gehandelt hat. Wahrscheinlich sind auch Übergangsformen zwischen diesen beiden Mineralen, die sich kristallographisch nur durch die Wertigkeit und Lage der Eisenatome unterscheiden, möglich. Magnetit kann sich experimentell nur unter reduzierenden Bedingungen bei gleichzeitiger Erhöhung des pH-Wertes bilden. Über die Entstehungsweise des Maghemits im Boden ist so gut wie gar nichts bekannt.

## 2. Farbe der Eisenoxydhydrate

Reine Eisenoxydhydrate synthetischer Herstellung haben folgende Farben:

Goethit: gelb (bis gelbbraun)	Hämatit: rot (ziegelrot)
Lepidokrokit: braun bis rostbraun	Maghemit: rostbraun bis dunkelbraun
	Magnetit: schwarz

Diese Farben gelten für feinkristalline Proben, also für Kristallgrößen, welche die Neubildungen der Eisenoxydhydrate im Boden ebenfalls besitzen. Größere Einzelkristalle von Lepidokrokit sind blutrot gefärbt.

Die Hydroxyde des zweiwertigen Eisens weisen grünliche Farbtöne auf (Färbung der staunassen Molkenböden!).

Hämatit ist für die Rotfärbung der Böden verantwortlich (Terra rossa, tropische Roterden und Rotlehme). Er bedingt auch die rote Farbe bestimmter geologischer Formationen (Buntsandstein). Schon ein Gehalt von 1,7% Hämatit im Boden genügt, um eine deutliche Rotfärbung hervorzurufen (1).

Die zwischen gelb und gelbbraun liegende Farbe des Goethits tritt in der Natur weniger hervor, da sie oft durch dunklere Farben anderer Verbindungen überdeckt wird. Bei Lateriten konnte in einigen Fällen beobachtet werden, daß Böden, die Goethit enthielten, einen mehr ins Gelbe gehenden Farbton besaßen als die vorwiegend hämatithaltigen Böden (17, 18, 21). Lepidokrokit soll für die rötliche Färbung der Fleckenzone von Gleyböden verantwortlich sein (24).

Die braune Farbe des (B)-Horizontes der Braunerden wird ebenfalls durch Eisenoxydhydrate hervorgerufen. Braune Oxydhydrate sind auch im A-Horizont vorhanden, doch wird hier die Farbe durch



die dunkleren Humusstoffe überdeckt. Die Frage nach der Struktur dieser braunen Eisenoxydhydrate kann nicht ohne weiteres beantwortet werden.

### 3. Alterung und thermisches Verhalten der Eisenoxydhydrate

Die Alterung ist eine charakteristische Erscheinung bei den Metalloxydhydraten (2, 3). Sie beruht auf einer Zunahme der atomaren Ordnung, die von einer Abnahme der katalytischen Aktivität, der Lösungsgeschwindigkeit, des Sorptionsvermögens und des Wassergehaltes begleitet wird.

Bei den Eisenoxydhydraten weist die Alterungsgeschwindigkeit eine große Variabilität auf. Am schnellsten altert der Magnetit. Zugabe von Lauge zu einer Lösung, die Ferro- und Ferriionen enthält, führt augenblicklich zu Magnetit, also zum wasserfreien Oxyd:



Die molekular gebundenen Hydroxylionen werden sofort als Wasser abgespalten. Die Sauerstoffatome ordnen sich unter dem Einfluß der Ferro- und Ferriionen zum kubischen Gitter.

Die Alterung von Eisen-3-hydroxyden zu Goethit dauert in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen einige Minuten bis zu mehreren Stunden (1). Sehr langsam verläuft dagegen die Alterung des Hydrohämatis<sup>1)</sup>, einer wasserreichen, braunen Vorstufe des Hämatits, die bei Zimmertemperatur erst nach Jahren in Hämatit übergeht. Das Wasser ist teils molekular als Hydroxylion gebunden, teils wird es in lockerer Bindung durch Adsorptionskräfte als  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül festgehalten.

Der Hydrohämatis ist noch amorph<sup>2)</sup>. Auf einer röntgenographischen Pulveraufnahme gibt er keine oder nur sehr schwache, diffuse Interferenzlinien (2). Sein geringer molekularer Ordnungsgrad bedingt eine Reaktionsfähigkeit, die die aller übrigen Eisenoxydhydrate weit übertrifft. Sie äußert sich in einer hohen katalytischen Aktivität (1) und einer großen Sorptionsfähigkeit für Anionen, insbesondere für Phosphationen.

Wie bei allen Alterungsvorgängen läßt sich auch beim Hydrohämatis die Alterung durch Temperaturerhöhung beschleunigen (1, 2). Bei Zimmertemperatur dauert die Alterung bis zum Hämatit mehrere Jahre, bei  $90^\circ\text{C}$  hingegen nur wenige Tage. Im getrockneten Zustand verläuft die Alterung gegenüber einer nassen Behandlung prinzipiell nicht anders (1), weil die Abspaltung des molekular gebundenen Wassers durch den äußeren Wasserdampfdruck nicht beeinflußt wird.

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung Hydrohämatis hat bereits Fricke (3) benutzt. Eine andere Bezeichnung, die etwa diesem Begriff entspricht, ist Turgit.

<sup>2)</sup> Unter amorph wird in diesem Beitrag stets röntgenographisch amorph verstanden, also eine „Kristallgröße“ unter  $\approx 40\text{ \AA}$ .

Eine Trocknung des Hydrohämatis-Geles führt zu einer irreversiblen Entquellung durch Abgabe des adsorptiv gebundenen Wassers, die mit einer sehr starken Schrumpfung des Geles verbunden ist. Der geringe atomare Ordnungsgrad bleibt dabei erhalten und damit auch die hohe Adsorptionsfähigkeit. — Die gleiche Erscheinung beobachtet man beim Kieselsäure-Gel.

Verzögern läßt sich die Alterung des Hydrohämatis durch Aufbewahrung unter einer Phosphatlösung (1). Vermutlich werden dabei die an Eisenatome gebundenen Hydroxylionen zum Teil gegen Phosphationen ausgetauscht, wodurch die weitere Vernetzung und Alterung erschwert oder gar verhindert wird.

Überhaupt vermögen die bei der Fällung der Ferriionen anwesenden Anionen die Alterung mehr oder weniger stark zu beeinflussen. Dem Chlorion kommt dabei eine besondere Stellung zu, da es mit den Ferriionen gelb gefärbte Komplexe bildet (35).

Nimmt durch fortschreitende Vernetzung der Eisenatome über Sauerstoffbrücken der Gehalt an Hydroxylionen unter Wasserabgabe weiter ab, so erfolgt schließlich (oft spontan) die Kristallisation zu Hämatit, die am Farbumschlag von braun nach rot zu erkennen ist. Sie wird von einer sehr starken Volumenverminderung des unter Wasser aufbewahrten Hydrohämatis-Gels begleitet.

Bei der Differentialthermoanalyse (DTA) wird die Alterung des frisch hergestellten Hydrohämatis bis zum Hämatit in etwa  $\frac{1}{2}$  Std. durchlaufen (Abb. 3). Auffallend ist die stark endotherme Reaktion mit einer Spitzentemperatur von  $240^{\circ}\text{C}$ , die durch die Abgabe des adsorptiv und molekular gebundenen Wassers verursacht wird. Nach Beendigung dieser endothermen Reaktion liegt bei  $300^{\circ}\text{C}$  noch der amorphe Hydrohämatis vor (1). Anschließend registriert die DTA eine starke, schnell verlaufende exotherme Reaktion mit einer Spitzentemperatur von  $360^{\circ}\text{C}$ . Sie wird hervorgerufen durch die plötzliche Zunahme der atomaren Ordnung als Folge der Entstehung von Hämatit, wie eine röntgenographische Pulveraufnahme zeigt (1, 33). Gleichzeitig geht die Farbe in Rot über. Diese exotherme Reaktion erklärt den schon länger bekannten Glimmeffekt frischer Eisenoxydhydrate beim Erhitzen (2, 3). Er tritt nur bei der Alterung des Hydrohämatis auf<sup>1)</sup>.

Die DTA-Kurven der Abb. 3 zeigen ferner, daß sich der synthetische Goethit und Lepidokrokit — also ungealterte Eisenoxydhydrate — von natürlichen, gealterten Oxydhydraten (geologische Sammlungsstücke) durch eine anfängliche endotherme Reaktion unterscheiden, die durch die Abgabe des adsorptiv gebundenen Wassers bedingt ist. Mit zunehmender Alterung wird die endotherme Reaktion durch Kristallvergrößerung immer geringer (1). Ihre Spitzentemperatur ist beim Goethit und Lepidokrokit etwa  $100^{\circ}\text{C}$  niedriger als beim Hydro-

<sup>1)</sup> Zahlreiche DTA-Kurven von Hydrohämatis in Abhängigkeit von verschiedenen Herstellungsbedingungen findet man bei Mackenzie (36), dem allerdings die richtige Ausdeutung der Kurven nicht immer gelang.

hämatis; dies ist eine Folge der lockeren Bindung des beim Goethit und Lepidokrokit nur adsorptiv festgehaltenen Wassers.

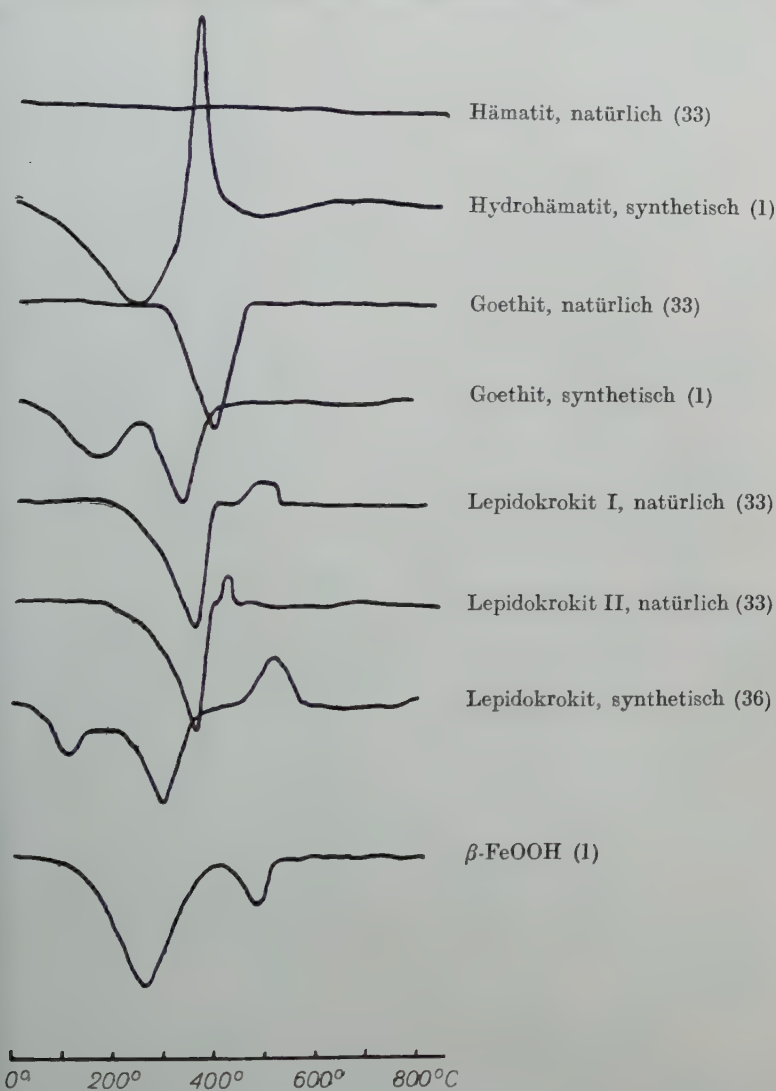


Abb. 3. DTA-Kurven von Eisenoxydhydraten.

Die zweite, später einsetzende endotherme Reaktion bei Goethit und Lepidokrokit ist der Dehydration zum Oxyd zuzuschreiben. Beim Lepidokrokit folgt außerdem die von einer exothermen Reaktion begleitete Umwandlung des Maghems in Hämatit.

Das wenig stabile  $\beta$ -FeOOH, das man durch langsames Aufkochen einer Ferrichloridlösung erhält, verwandelt sich bereits bei der ersten endothermen Reaktion in Hämatit (1).

Ein Vergleich der DTA-Kurven vom inerten Hämatit und vom Hydrohämatit auf Abb. 3 unterstreicht die besondere Bedeutung dieser Vorstufe des Hämatits gegenüber den ungealterten Vorstufen der anderen Eisenoxydhydrate.

Es gibt folglich nur ein definiertes Hydrat, nämlich  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Dieses schreibt man richtiger  $\text{FeOOH}$ , da im Kristallgitter von Goethit und Lepidokrokit keine Wassermoleküle vorhanden sind (29, 37). Höhere ganzzahlige Hydrate sind rein zufällig bedingt (oder unzulässige Abrundungen) und sollten mit den dazugehörigen Bezeichnungen aus der Literatur verschwinden.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen über die Dehydration der Eisenoxydhydrate machen verständlich, warum die vorzugsweise in den Braunerden auftretenden braunen Eisenverbindungen sich einer Bestimmung durch die Röntgenanalyse bislang entzogen haben. Es dürfte sich dabei in erster Linie um den amorphen Hydrohämatit handeln, dessen experimentelle Herstellung aus Ferriionen den Bildungsbedingungen in den oberen, durchlüfteten Horizonten der Braunerden entspricht. Auf Grund von DTA-Untersuchungen hat Mackenzie (36) Hydrohämatit (cold precipitated hydrated ferric oxide) in verschiedenen Böden festgestellt, leider aber keine Angaben über die systematische und genetische Charakteristik dieser Böden (Bodentyp) gemacht.

Bislang noch nicht befriedigend geklärt wurde die Frage, warum sich unter den rezenten klimatischen Bedingungen in den kühleren Gebieten der Erde keine rotgefärbten Böden bilden. Vermutlich bleibt in den kühleren Gebieten die Alterung beim braunen, amorphen Hydrohämatit stehen, während unter subtropischen und tropischen Verhältnissen eine Kristallisation zum rotfärbenden Hämatit erfolgt. Erhärtet wird diese Auffassung durch die Beobachtungen von McLaughlin (27), der bei röntgenographischen Untersuchungen fand, daß in den wärmeren Klimaten die Eisenoxydhydrate oft in besser kristallisierter Form vorkommen als in den gemäßigten Zonen. Allerdings deutet das räumliche Nebeneinander von Roterden (bzw. Terra rossa) und Braunerden darauf hin, daß noch andere Einflüsse als das Klima die Alterung der Eisenoxydhydrate im Boden katalysieren (oder hemmen) können.

#### 4. Bestimmung der Eisenoxydhydrate im Boden

Es gibt zahlreiche chemische Verfahren zur Bestimmung des „freien Eisens“ im Boden (1), darunter das bekannte Verfahren mit Natriumdithionit als Reduktionsmittel (38, 39). Diese Methoden erfassen das leicht reduzierbare Eisen, das den im Boden neugebildeten Eisenoxydhydraten im allgemeinen entspricht. Die chemische Bestimmung genügt aber nicht, da die verschiedenen Formen in ihrer Reduktionsfähigkeit und Löslichkeit stärker vom Alterungsgrad beeinflusst werden als von der jeweiligen Kristallstruktur, und daher



eine differenzierte Ermittlung der einzelnen Eisenoxydhydrate auf chemischem Wege so gut wie ausgeschlossen ist. Vielmehr müssen Methoden herangezogen werden, die das unterschiedliche physikalische Verhalten für die Identifizierung verwenden: Beurteilung der Farbe, Röntgenographie, DTA, Verhalten bei erhöhten Temperaturen, Messung der magnetischen Suszeptibilität und evtl. ergänzende mikroskopische Methoden.

Einen ersten Hinweis auf die Struktur der Eisenoxydhydrate kann die Bodenfarbe geben. Es darf als sicher gelten, daß die roten Bodenfarben durch fein verteilten Hämatit hervorgerufen werden. Doch muß man bei der Beurteilung der Menge vorsichtig sein, da bereits sehr geringe Anteile von Hämatit eine intensive Rotfärbung hervorbringen können.

Gelbe und braune Bodenfarben lassen hingegen keine eindeutigen Rückschlüsse zu. Sie können außer durch Eisenoxydhydrate auch durch andere Stoffe hervorgerufen werden.

Eine unerläßliche Untersuchungsmethode ist die röntgenographische Pulveraufnahme nach Debye-Scherrer. Die einzelnen Eisenoxydhydrate lassen sich bis auf Maghemit und Magnetit sicher voneinander unterscheiden (19, 24). Allerdings ist die quantitative Bestimmung nicht besonders genau.

Als unterste Grenze des röntgenographischen Nachweises der Eisenoxydhydrate werden 10% angegeben (40). In ungünstigen Fällen kann diese Grenze durch Überdeckung der Linien noch bedeutend höher liegen, wenn z. B. neben Goethit Kaolin vorhanden ist (18). In solchen Fällen läßt sich eventuell durch Entfernung des freien Eisens mit Natriumdithionit an der relativen Abnahme oder dem Verschwinden bestimmter Linien der ungefähre Gehalt an Eisenoxydhydraten ermitteln (5, 20). Die geringe Empfindlichkeit der röntgenographischen Methode ist für die Bodenuntersuchungen ein großer Nachteil, denn der Gehalt an Eisenoxydhydraten übersteigt nur in Ausnahmefällen den angegebenen Grenzwert (z. B. bei Eisenkonkretionen).

Einen weiteren Weg der Indikation bietet die Differentialthermoanalyse (33). Diese zeigt beim Goethit nur eine einzige endotherme Reaktion mit einer Spitzentemperatur von 390—400° C (Abb. 3), die durch plötzliche Umwandlung in Hämatit verursacht wird. Diese Spitzentemperatur ist u. a. von der Kristallgröße abhängig und liegt beim Limonit (fein kristalliner Goethit) und synthetisch hergestellten wenig gealterten Proben um 20—50° C niedriger.

Natürlicher Lepidokrokite besitzt gleichfalls eine endotherme Reaktion mit einer Spitzentemperatur von 350° C, welche die Umwandlung in Maghemit anzeigt. Anschließend setzt eine exotherme Reaktion ein, deren Kurvenverlauf bei verschiedenen Proben unterschiedlich ist (Abb. 3).

Die Empfindlichkeit der DTA entspricht in etwa der röntgenographischen Methode. Ihrer Anwendung in der Bodenkunde in quanti-

tativer Hinsicht sind gleichfalls relativ enge Grenzen gezogen. Allerdings lassen sich mit der DTA noch sehr fein kristalline Eisenoxydhydrate und auch der amorphe Hydrohämatit nachweisen, während bei der Röntgenanalyse die Messung infolge Verbreiterung der Interferenzlinien erheblich erschwert wird, wenn die Kristallgröße 5000 Å unterschreitet.

Für die Bestimmung der Eisenoxydhydrate kann man ferner das magnetische Verhalten durch Messung der Suszeptibilität heranziehen. Dieses Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß es nur wenige Minerale gibt, die ferromagnetisch sind. Neben den Eisenoxydhydraten kommt für Böden noch Magnetkies (FeS) in Betracht, der im übrigen am Auftreten von Schwefelwasserstoff bei Zugabe von Salzsäure leicht zu erkennen ist.

Von den Eisenoxydhydraten sind Magnetit und Maghemit ferromagnetisch, die anderen hingegen paramagnetisch (Tabelle).

	Suszeptibilität	
Goethit . . . . .	28—42	$\times 10^{-6}$
Lepidokrokit . . . .	42	„
Hämatit . . . . .	22—40	„
Maghemit . . . . .	22 000—50 000	„
Magnetit . . . . .	50 000	„

Die Suszeptibilität von Magnetit und Maghemit ist rund tausendmal größer als die der übrigen paramagnetischen Verbindungen. Dadurch ist eine sehr empfindliche Methode für den Nachweis von Magnetit und Maghemit gegeben.

Messungen der Suszeptibilität von Böden wurden in den letzten Jahren in Frankreich von H é n i n und l e B o r g n e (23, 41) durchgeführt. Es konnten Neubildungen von ferromagnetischen Eisenoxydhydraten nachgewiesen werden.

Zur Identifizierung von Eisenoxydhydraten kann man auch ihr spezifisches Verhalten bei erhöhten Temperaturen verwenden. Hierdurch ist es möglich, einen schnellen qualitativen Nachweis von Goethit durchzuführen, denn dieses Mineral verwandelt sich bei einer Erhitzung auf 400° C plötzlich in Hämatit. Die Umwandlung ist von einem auffälligen Farbwechsel von Gelb nach Rot begleitet. In einem Lößboden war dieser Farbwechsel schon bei 1% Goethit deutlich zu erkennen (1). Als Temperaturindikator benutzt man zweckmäßigerweise etwas Goethitpulver. Die Methode des Nachweises für Goethit versagt, wenn Hämatit oder andere dunkel färbende Verbindungen im Boden zugegen sind.

Lepidokrokit verwandelt sich gleichfalls bei etwa 400° C, und zwar in den ferromagnetischen Maghemit. In Verbindung mit Suszeptibilitäts-Messungen ist hierdurch ein empfindlicher Nachweis für Lepidokrokit gegeben. Eine völlige Umwandlung in Maghemit ist allerdings

nicht zu erreichen, da ein Teil weiter in Hämatit verwandelt wird (1). Diese zweite Umwandlung von Maghemit in Hämatit benötigt jedoch etwas mehr Zeit, so daß bei schneller und kurzer Erhitzung z. B. im Porzellantiegel über einem Bunsenbrenner bis auf schwache Rotglut (ca. 600°C) eine quantitative Erfassung möglich ist. Lepidokrokit-Anteile von wenigen Prozenten lassen sich nach diesem Verfahren durch die auftretende Erhöhung der Suszeptibilität nachweisen.

Bei einer Temperatur von 600°C haben sich sämtliche Eisenoxydhydrate in Hämatit verwandelt (bei Luftzutritt auch fein kristalliner Magnetit). Eisen, das in silikatischer Bindung in den Tonmineralen vorliegt, wird erst bei bedeutend höheren Temperaturen mit dem Zerfall des Tonmineralgitters frei, am frühesten beim eisenreichen Illit, bei dem eine Bildung von Hämatit ab 800°C beobachtet wurde (42). Es ist daher eine röntgenographische Erfassung der gesamten Eisenoxydhydrate des Bodens als Hämatit möglich. Zu diesem Zweck glüht man den Boden etwa 1 Std. bei einer Temperatur von 600°C.

Auf die mikroskopischen Methoden zur Bestimmung der Eisenoxydhydrate soll hier nicht eingegangen werden. Es sei nur soviel gesagt, daß bei den im Boden gebildeten Eisenoxydhydraten der Anwendung derartiger Methoden enge Grenzen gesetzt sind, weil die Kristalle überwiegend in submikroskopischer Größenordnung vorliegen.

### Zusammenfassung

Eisenoxydhydrate kommen in verschiedenen Formen vor, deren unterschiedliche Eigenschaften durch den kristallographischen Bau bedingt sind. Die Bildungsbedingungen dieser Formen, ihre Farbe, Alterung und das thermische Verhalten bei der DTA werden eingehend beschrieben und zu den Ergebnissen bodenkundlicher Untersuchungen in Beziehung gesetzt. Dabei wird der Hydrohämatit, eine amorphe, relativ stabile Alterungsvorstufe des Hämatits, besonders herausgestellt und seine bodenkundliche Bedeutung im gemäßigten Klima aufgezeigt. Geeignete Methoden zur Bestimmung der Eisenoxydhydrate im Boden gründen sich in erster Linie auf ihr unterschiedliches physikalisches Verhalten. Die Möglichkeiten und Grenzen ihrer Anwendung werden diskutiert.

### Literatur

1. Ludwig, F., Über die Eisenoxydhydrate im Boden unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses auf den T-Wert der Tonminerale. Diss., Göttingen 1956.
2. Weiser, H. B., Inorganic Colloid Chemistry, New York 1935, Vol. 2, S. 27—89.
3. Fricke, R., und Hüttig, G. F., Handbuch der allg. Chemie, Leipzig 1937, Bd. 9; Hydroxyde und Oxydhydrate.
4. Fricke, R., Angewandte Chem. 51, 863 (1938).

5. Carroll, D., and Woof, M., Soil Sci. **72**, 87—99 (1951).
6. Fieldes, M. et al., Soil Sci. **74**, 197—205 (1952).
7. Tamura, T. et al., Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **17** (1953).
8. Coleman, N. T., and Jackson, M. L., Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **10**, 381—391 (1946).
9. Coleman, N. T. et al., Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **14**, 81—86 (1950).
10. Tamura, T., M. S. Thesis, University of Wisconsin, 1951.
11. Hardon, H. J., Meded. Alg. Proefst. Landbouw. **38**, 12 (1940).
12. Hamilton, R., Landbouwkund Buitenzorg **20**, 275 (1948).
13. Nagelschmidt, G., J. Agr. Sci. **29**, 477—501 (1939).
14. Fujimoto, G., Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **13**, 166—169 (1948).
15. Early, J. W. et al., Amer. Min. **38**, 307—324 (1953).
16. Jackson, M. L., and Sherman, G. D., Advances in Agr. **5**, 276—290 (1953).
17. Fripiat, J. J., Gastuche, M. C., and Couvreur, J., 5. Int. Congr. Soil Sci. **2**, 430 (1955).
18. van der Merve, C. R., and Heystek, H., Soil Sci. **74**, 383—401 (1952).
19. Roocksby, H. P., Oxides and hydroxides of aluminium and iron. In: X-ray identification and crystal structure of clay minerals. The Mineralogical Society, London 1951.
20. Martin, R. T., Soil Sci. **77**, 389—399 (1954).
21. Waegemans, G., et Henry, S., 5. Int. Congr. Soil Sci. **2**, 384 (1954).
22. van der Marel, H. W., J. Sediment. Petrol. **21**, 12—21 (1951).
23. Hénin, S., et le Borgne, E., 5. Int. Congr. Soil Sci. **2**, 13 (1954).
24. Brown, G., J. Soil Sci., **4**, 220 (1953).
25. Schröder, D., und Schwertmann, U., Naturwissensch. **42**, 255 (1955).
26. Mackenzie, R. C., Nature **164**, 244 (1949).
27. McLaughlin, R. J. W., Geoch. et Cosmochimica Acta **5**, 85—96 (1954).
28. Sherman, G. D., and Kanchiro, Y., Soil Sci. **77**, 1—8 (1954).
29. Wells, A. F., Structural inorganic chemistry; Oxford 1950, S. 413.
30. Welo, L. A., and Baudisch, O., Chem. Reviews **15**, 45—97 (1934).
31. Tamura, T., and Jackson, M. L., Science **117**, 381—383 (1953).
32. Posnjak, E., and Mervin, H. E., Amer. J. Sci. **47**, 311 (1919).
33. Kulp, J. L., and Trites, A. F., Amer. Min. **36**, 23—44 (1951).
34. Sachse, H., und Haase, R., Ztschr. physik. Chem. A **148**, 401 (1930).
35. Jander und Jahr, Kolloidbeihfte **43**, 295—362 (1936).
36. Mackenzie, R. C., Problems of clay laterite genesis; New York 1952, S. 65—75.
37. Bragg, W., Atomic structure of minerals; Cornell Univ. Press. 1937
38. Aguilera, N. H., and Jackson, M. L., Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **17**, 359 (1953).
39. Mackenzie, R. C., J. Soil Sci. **5**, 167 (1954).
40. Correns, C. W., und v. Engelhardt, W., Nachrichten der Akad. der Wissenschaften, Göttingen 1941.
41. le Borgne, E., C. R. Acad. Sci. (Paris) **235**, 1042 (1952).
42. Ludwig, F., Unveröffentlichte Untersuchungen.



# Zur Frage der Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur von Struvit

Von **W. Kleber** und **L. Kühn**, Berlin

[Mitteilung aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut  
und Museum der Humboldt-Universität, Berlin]

Mit 6 Abbildungen im Text

## Inhalt

Einleitung und Problemstellung.

1. Das Formen- und Zonensystem von Struvit.

1.1 Formenstatistik.

1.2 Der morphologische Aspekt.

2. Die Struktur von Struvit.

2.1 Raumgruppe und Strukturbeschreibung.

2.2 PBC-Vektoren und Flächenklassen nach Hartman und Perdok.

3. Die Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur von Struvit.

3.1 Morphologischer Aspekt und Raumgruppe.

3.2 Morphologie und PBC-System.

3.3 Die Deutung der polaren Hemiedrie.

3.4 Spaltbarkeiten und Struktur.

Zusammenfassung.

Literaturverzeichnis.

Beim Studium der Beziehungen zwischen phänomenologischen und strukturellen Formelementen spezieller Kristallarten erscheint es besonders reizvoll, das Problem der polaren Hemiedrie (1) vom Korrespondenzprinzip her zu beleuchten. Es war naheliegend, dabei an Struvit zu denken. Um an die Lösung dieser Aufgabe herangehen zu können, sollte im Rahmen einer Diplomarbeit (2) zunächst einmal die Struktur des Struvits aufgeklärt werden. Inzwischen wurde uns die Publikation von Gonzales und Lopez de Lerma (3) über eine Strukturanalyse von  $\text{MgNH}_4[\text{AsO}_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bekannt. Damit war die strukturelle Basis gegeben, und es mußte lediglich noch eine sorgfältige Formenstatistik durchgeführt werden, um das Ziel der Korrespondenz-Diskussion zu erreichen.

Struvit gehört einer Gruppe isomorpher Kristallarten der allgemeinen Formel  $XY[zO_4] \cdot 6 H_2O$  an. Hierin kommen als diadoche Elemente in Frage:  $X = K, NH_4$ ;  $Y = Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn$ ;  $z = P, As$ . Die Kristalle sind ausgesprochen hemimorph (mm 2). Für Struvit, Arsenstruvit und  $MgK[PO_4] \cdot 6 H_2O$  werden folgende morphologischen Achsenverhältnisse angegeben (4, 5):

Struvit . . . . .  $a : b : c = 0,5667 : 1 : 0,9121$  (S a d e b e e k)

Arsenstruvit . . .  $a : b : c = 0,5675 : 1 : 0,9122$  (S c h u l t e n)

$MgK[PO_4] \cdot 6 H_2O$   $a : b : c = 0,5584 : 1 : 0,9001$  (H a u s h o f e r)

Beim strukturellen Achsenverhältnis sind die Werte für  $a$  und  $c$  zu verdoppeln:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 2a : b : 2c.$$

Folgende Aufstellungen sind für Struvit bisher gewählt worden:

- I. D a n a 1951 (6) . . . . .  $a : b : c = 0,8827 : 1 : 1,6102$
- II. G o n z a l e s u. L o p e z d e L e r m a (3)  $a : b : c = 1,1334 : 1 : 1,8242$
- III. D a n a 1892 (5) . . . . .  $a : b : c = 0,5667 : 1 : 0,9121$

Die Transformationsmatrizen haben folgende Form:

$$I \rightarrow II: 010/\bar{1}00/001$$

$$III \rightarrow II: 200/010/002$$

$$III \rightarrow I: 0\bar{1}0/\bar{1}00/001$$

Legt man auch der Morphologie das strukturelle Achsenverhältnis zugrunde, so ergeben sich einfachere Indizes (Tab. 1). Im folgenden wird ausschließlich die Aufstellung II (G o n z a l e s u n d L o p e z d e L e r m a) benutzt.

Zur Erweiterung der für die Untersuchung benötigten morphologischen und röntgenographischen Grundlagen wurden nach der Methode von d e S c h u l t e n (7) Struvitkristalle synthetisiert. Es wurden langsam Lösungen von 5 g  $(NH_4)_2HPO_4$ , 2 g  $(NH_4)_2SO_4$  und 2,75 g  $H_3PO_4$  (spez. Gewicht = 1,7) in 120 cm<sup>3</sup> Wasser und 4 g  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$  in 480 cm<sup>3</sup> Wasser gemischt. Nach teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels bei 45°C im Trockenschrank erhält man 2–3 mm große Struvitkristalle. Diese sind nach der  $a$ -Achse gestreckt und im wesentlichen von den Flächen (010), (00 $\bar{1}$ ), (110), (101), (10 $\bar{1}$ ), (011), (012) und (012) begrenzt. Neben Struvit bildet sich bei den Versuchen Newberyit  $MgHPO_4 \cdot 3 H_2O$ .

## 1. Das Formen- und Zonensystem von Struvit

### 1.1 Formenstatistik

Zur Festlegung der positiven bzw. negativen Richtung der morphologischen  $c$ -Achse wurde in folgender Weise verfahren: Ist nur eine Basis vorhanden, wird sie mit (00 $\bar{1}$ ) indiziert. Sind (00 $\bar{1}$ ) und (001)

Tabelle 1  
Formen von Struvit

Nr.	Dana 1951		Gonzales und Lopez de Lerma 1955		Dana 1892	Dana 1951	
	Buchst.	hkl	Buchst.	hkl		$\varphi$	$\varrho$
1	a	100	b	010	010	90° 00'	90° 00'
2	b	010	a	100	100	0° 00'	90° 00'
3	c	001	c	001	001	...	0° 00'
4	m	110	p	110	120	48° 34'	90° 00'
5	x	057	x	507	507	*) 0° 00'	48° 59'
6	s	011	s	101	101	0° 00'	58° 9½'
7	u	031	u	301	301	*) 0° 00'	78° 18'
8	i	105	i	015	025	*) 90° 00'	20° 03'
9	q	102	q	012	011	90° 00'	42° 22'
10	h	101	h	011	021	90° 00'	61° 16'
11	k	201	k	021	041	90° 00'	74° 40½'
12	$\beta$	801	$\beta$	081	0.16.1	*) 90° 00'	86° 05'
13	t	111	t	111	121	48° 34'	67° 39½'
14	g	113	g	113	123	*) 48° 34'	39° 03'
15	$\omega$	013	$\omega$	103	103	0° 00'	28° 13½'

Die mit einem \*) versehenen Winkelwerte wurden neu berechnet.

Tabelle 2

Nr.	hkl	Buchstabe	Anzahl (Komb.)	Po %
1	001	c	36	85,7
2	010	b	34	81,0
3	101	s	31	73,8
4	012	q	30	71,4
5	110	p	24	57,2
6	101	s	23	54,8
7	011	h	16	38,1
8	001	c	11	26,2
9	011	h	11	26,2
10	012	q	11	26,2
11	111	t	7	16,7
12	113	g	1	2,4
13	111	t	1	2,4
14	021	k	1	2,4
15	103	u	1	2,4

vorhanden, so wird stets die größere mit (001) gekennzeichnet. Die „unteren“ Formen werden durch einen Querstrich über dem Buchstaben der entsprechenden „oberen“ Formen markiert [z. B. (001)c, (001) $\bar{c}$ , (012)q, (012) $\bar{q}$  usw.; vgl. hierzu Tab. 2].

Der statistischen Bearbeitung der Struvit-Morphologie wurden die Angaben und Abbildungen im Atlas der Kristallformen von V. Goldschmidt zugrunde gelegt. Zur Berechnung der Kombinationspersistenzen (P) konnten insgesamt 42 verschiedene Kombinationen berücksichtigt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 enthalten.

Nach der Nigglichschen Terminologie sind c, b, s, q als charakteristische Leitformen, p und  $\bar{s}$  als charakteristische Nebenleitformen, h, c, h und  $\bar{q}$  als charakteristische Spezialformen,  $\bar{t}$  als charakteristische Ergänzungsform, g, t, k und u als individuelle Formen zu bezeichnen.

Das Ergebnis der Goldschmidtschen Größenstatistik ist in Tab. 3 enthalten. Die relative Größenzahl G berechnet sich nach der Gleichung

$$G = \frac{g \cdot 100}{3n}$$

Tabelle 3

Nr.	Form	r	s	t	G
1	c	31	11	4	72,1
2	b	28	11	6	67,9
3	s	22	14	6	60,6
4	q	11	26	4	53,9
5	p	14	9	6	40,0
6	$\bar{s}$	2	16	15	32,1
7	h	4	8	1	17,6
8	$\bar{h}$	2	4	14	17,0
9	c	2	6	5	13,9
10	q	0	2	11	9,1
11	t	2	0	6	7,3
12	g	0	0	2	1,2
13	t	0	0	1	0,6
14	k	0	0	1	0,6
15	u	0	0	1	0,6

Hierbei bedeuten: n die Gesamtzahl der betrachteten Kristalle (55), g die Größenzahl der Form, die durch  $g = 3r + 2s + t$  definiert ist, wobei r, s, t die Anzahlen einer Form mit großer bzw. mittlerer bzw. kleiner Flächenausbildung angeben.

Größenstatistisch hat sich demnach nur die Rangfolge bei den charakteristischen Spezialformen geändert.



Während die GröÙenzahl der Form (g) und die relative GröÙenzahl (G) von der Persistenz abhängig sind, gilt das für die Maßzahlen  $\frac{100r}{r+s+t}$  [I],  $\frac{100s}{r+s+t}$  [II] und  $\frac{100t}{r+s+t}$  [III] nicht. In der Tab. 4 sind für jede Form diese Zahlen zusammengestellt, mit deren Hilfe das Dreiecksdiagramm nach Parker (Abb. 1) gezeichnet wurde. Die Kreise zeigen die Bedeutung der Formen nach P-Werten.

Tabelle 4

Nr.	Form	I	II	III
1	c	67,4	23,9	8,7
2	b	62,2	24,5	13,3
3	s	52,4	33,3	14,3
4	p	48,3	31	20,7
5	q	26,8	63,4	9,8
6	h	30,8	61,5	7,7
7	e	15,4	46,2	38,4
8	s	6	48,5	45,5
9	h	10	20	70
10	q	0	15,4	84,6
11	t	25	0	75
12	g	0	0	100
13	t	0	0	100
14	k	0	0	100
15	u	0	0	100

c, b, s und p sind als große Formen zu bezeichnen (Feld G). q, h, e und s sind Formen mittlerer Größe (Feld M), h, q und t sind kleine Formen, während g, t, k und u gröÙenstatistisch ganz untergeordnet sind (Feld K).

Tabelle 5

Nr.	Fundort	Auftretende Formen
1	Hamburg	c, c, b, h, q, s, s, p, t, q
2	Skipton Caves (Ballarat)	c, c, b, h, h, q, q, s, s, p, g
3	Homburg v. d. Höhe	c, b, h, q, s, s, p, t
4	Nantes	c, c, b, q, q, s, s, p, t
5	Braunschweig	c, b, q, q, s, s, p
6	synthetisch	c, c, b, h, h, q, q, s, s, p
7	menschlicher Körper	c, c, b, h, h, q, q, s, s, p, t

Für die Bestimmung der Fundortspersistenz (Tab. 6) konnten insgesamt sieben Vorkommen (Tab. 5) zugrunde gelegt werden.

Tabelle 6

Nr.	Buchstabe	Anzahl	F-%
1	c	7	100
2	b	7	100
3	s	7	100
4	q	7	100
5	p	7	100
6	s	7	100
7	q	6	85,7
8	h	5	71,4
9	c	5	71,4
10	t	4	57,1
11	h	3	42,9
12	g	1	14,3

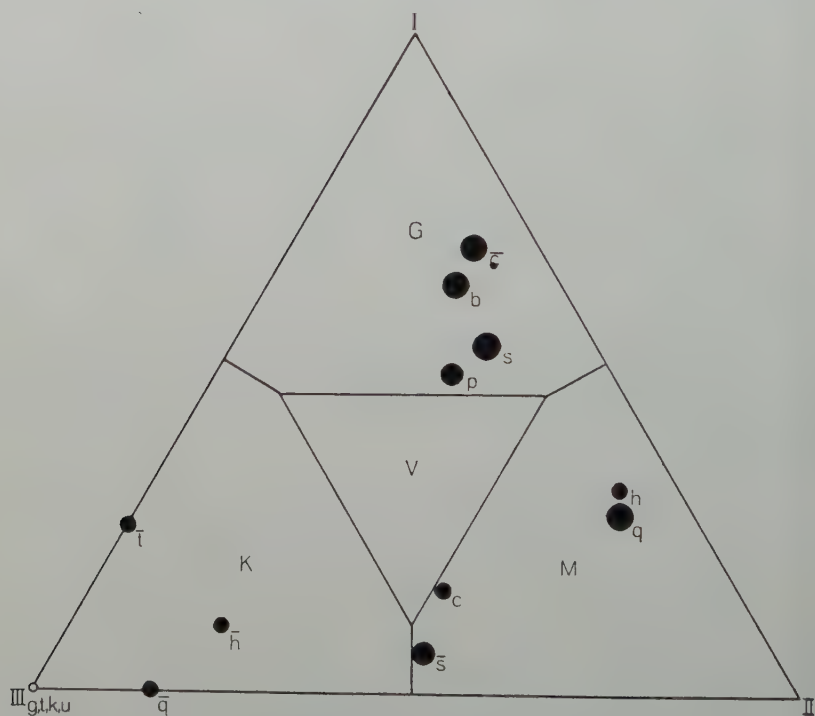


Abb. 1. Dreiecksdiagramm der Größenstatistik (Struvit).

Die Rangfolge der Formen verläuft bei allen drei Persistenzen (P, F, G) im wesentlichen parallel. Die F-Werte zeigen gewisse Dis-

krepanzen ( $\bar{q}$ ,  $t$ ), die ohne Zweifel auf die geringe Gesamtzahl der Fundorte zurückzuführen sind.

## 1.2 Der morphologische Aspekt

Das Formen- und Zonensystem des Struvits ist in Abb. 2 durch eine schematische Dreiecksprojektion dargestellt, wobei die Gewichte

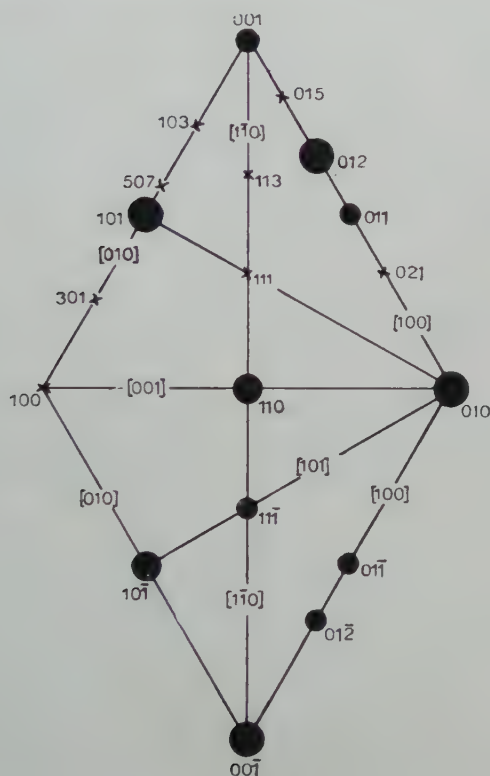


Abb. 2. Schematische Dreiecksprojektion des Formen- und Zonensystems von Struvit.

der kristallmorphologischen Elemente in leicht lesbarer Weise graphisch berücksichtigt wurden. Durch ein Kreuz sind alle jene Formen gekennzeichnet, die entweder eine geringe Persistenz besitzen oder an den für die Statistik benutzten Kristallbildern nicht wiedergegeben, aber im Schrifttum erwähnt wurden. Auffallend ist die äußerst geringe Persistenz der Form  $\{100\}$ , die unseres Wissens nur von Richter (8) beobachtet wurde.

Die wichtigsten Zonen sind [100], [010], [101] und [110]. Die Rangfolgen der Formen für die Zonen [100] und [010] sind folgende:

<u>[100]</u>	„oben“: 012 — 011 — 021 — 015
	„unten“: 012 — 011
<u>[010]</u>	„oben“: 101 — 103 — 301 — 507
	„unten“: 101

Die Pedien und Pinakoide sind dabei nicht berücksichtigt worden.

Da bei der Bestimmung des morphologischen Aspektes nach Donnay und Harker (9) der Unterschied von Flächen und parallelen Gegenflächen nicht in Rechnung gestellt wird, sollen ad hoc die Statistiken für „obere“ und entsprechende „untere“ Flächen zusammengefaßt werden. Da diese Frage für die Zone [010] beim Struvit nicht wesentlich ist, soll die erwähnte statistische Zusammenfassung nur für [100] erfolgen. Es ergeben sich folgende Kombinationspersistenzen:

hkl	012	01 $\bar{1}$	021
	012	011	
P-%	83,8	48,6	2,7

Mit dem deutlichen Überwiegen von [012] gegen [011] resultiert eindeutig als morphologischer Aspekt:  $Pc n^*$ . In einem gewissen Gegensatz hierzu steht die röntgenographisch ermittelte Raumgruppe  $Pmn2_1$ .

Garrido (10) hat ohne nähere Mitteilungen über die Formenstatistik den morphologischen Aspekt von Struvit diskutiert. Auch er gelangt zu Diskrepanzen mit der festgelegten Raumgruppe. Obwohl aber nach seiner morphologisch-statistischen Untersuchung ebenfalls  $\{012\} \gg \{011\}$  gilt, entscheidet sich Garrido für den Aspekt  $Pmn^*$ , da im übrigen nach seiner Ansicht die Übereinstimmung noch am besten ist. Die Diskrepanzen will Garrido im wesentlichen auf Milieueinflüsse zurückführen. Es soll später versucht werden, mit Hilfe der Strukturdetails eine Erklärung der Unstimmigkeit zu geben.

Nicht ganz leicht dürfte die Einordnung des Pedions und der beiden Pinakoide im morphologischen Aspekt des Struvits gelingen. Nach Donnay und Harker (9) sind sowohl für  $P^*n^*$  als auch  $Pc n^*$  diese drei Flächen mit den Symbolen (200), (010) und (002) zu charakterisieren. Das bedeutet Dominanz für (010) gegenüber (100) und (001) bzw. (001). Nun ist allerdings hierbei noch die Metrik des Bravaisgitters für Struvit zu berücksichtigen. Wegen  $c_0 \approx 2a_0 \approx 2b_0$  (vgl. S. 66) wird die auffallend hohe Persistenz von (001) verständlich ( $P = 85,7\%$ ), ebenso unter Beachtung der morphologischen „Auslöschung“ die Persistenzbeziehung (010)  $\gg$  (100) ( $P = 81,0$  bzw.  $\approx 0\%$ ). Auffallend ist die Bedeutungslosigkeit des Pinakoids  $\{100\}$ .



## 2. Die Struktur von Struvit

### 2.1 Raumgruppe und Strukturbeschreibung

Die erste Raumgruppenbestimmung für Struvit wurde von Salvia (11) durchgeführt. Auf Grund der Auslöschungen fand er die Gruppe  $Pmn2_1$ . Im Gegensatz hierzu ist nach einem Zitat in Dana (6) nach einer Mitteilung von Wolfe die Raumgruppe für Struvit  $Pmc2_1$ . Strunz (12) gibt für den isomorphen Arsenstruvit die Raumgruppe  $Pmn2_1$  an. Die Angaben von Salvia wurden von Gonzales und Lopez de Lerma (3) bestätigt.

Für die vorliegende Untersuchung wurden Serien von Schwenkaufnahmen mit einem Schwenkbereich von  $30^\circ$  um die drei Hauptachsen hergestellt. Die sieben Aufnahmen pro Serie erfaßten bei jeweils  $5^\circ$  Überlappung einen Gitterbereich von  $180^\circ$ . Für die Abmessungen der Elementarzelle wurden folgende Werte (in Übereinstimmung mit Gonzales und Lopez de Lerma) erhalten:

$$a_0 = 6,95 \text{ \AA}, \quad b_0 = 6,12 \text{ \AA}, \quad c_0 = 11,18 \text{ \AA}.$$

Hieraus ergibt sich für  $Z = 1,997 \approx 2$ . Nicht beobachtet wurden die Reflexe  $h0l$  mit  $h+l=2n-1$ . Als wahrscheinliche Raumgruppe ergab sich damit  $Pmn2_1 - C_{2v}^7$ . Die Struktur des Struvits und des Arsenstruvits besteht nach Gonzales und Lopez de Lerma (3) aus Tetraeder-Inseln von  $[PO_4]$  bzw.  $[AsO_4]$ , Oktaedergruppen von  $[Mg(H_2O)_6]$  und Gruppen von trigonalen Prismen des Aufbaues  $[NH_4(H_2O)_5O]$ .

Die Parameterwerte für Struvit sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

Nr.	Zähligkeit der Punktlage	Atom	$x = \frac{X}{b_0}$	$y = \frac{Y}{b_0}$	$z = \frac{Z}{c_0}$	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
1	4	$(H_2O)_1$	0,029	0,027	0,225	0,202	0,165	2,515
2	4	$(H_2O)_2$	0,033	0,226	0,725	0,229	1,411	0,011
3	2	$(H_2O)_3$	0,250	0,342	0,218	1,737	2,086	2,437
4	2	$(H_2O)_4$	0,250	0,894	0	1,737	5,453	0
5	4	$O_1$	0,060	0,372	0,799	0,417	2,269	8,932
6	2	$O_2$	0,250	0,759	0,804	1,737	4,630	8,989
7	2	$O_3$	0,250	0,506	0,598	1,737	3,087	6,686
8	2	P	0,250	0,501	0,749	1,737	3,056	8,374
9	2	Mg	0,250	0,141	0,109	1,737	0,860	1,219
10	2	$NH_4$	0,250	0,142	0,455	1,737	0,866	5,087

Hierbei sind die Koordinaten der vierzähligen Punktlagen:

$$xyz; \quad \frac{1}{2} + x, \quad \bar{y}, \quad \frac{1}{2} + z; \quad \bar{x}, \quad \bar{y}, \quad \frac{1}{2} + z; \quad \frac{1}{2} - x, y, z$$

und der zweizähligen Punktlagen:

$$\frac{1}{4}yz; \frac{3}{4}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$$

Gegenüber den „International Tables for X-Ray Crystallography“ (I. 1952. 117) ist bei den zitierten Angaben von Gonzales und Lopez de Lerma der Koordinaten-Ursprung in die  $2_1$ -Achse und nicht in die Schnittgerade der Spiegelebene  $m$  und der Gleitspiegelebene  $n$  gelegt. Nach den „International Tables“ lauten die Punktlagen für die Raumgruppe  $Pmn2_1$  entsprechend:

$$(b) \text{ 4-zählig } xyz; \bar{x}yz; \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$$

$$(a) \text{ 2-zählig } 0xz; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z.$$

In Tab. 8 sind die Parameter für die Schwerpunkte der P, Mg und N bei Wahl des Koordinaten-Ursprungs der „International Tables“ enthalten.

Tabelle 8

Nr.	Atom	$x = \frac{X}{a_0}$	$y = \frac{Y}{b_0}$	$z = \frac{Z}{c_0}$	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
1	P(1)	0	0,501	0,749	0	3,056	8,374
2	P(2)	$\frac{1}{2}$	— 0,501	0,249	3,475	3,044	2,784
3	Mg(1)	0	0,141	0,109	0	0,860	1,219
4	Mg(2)	$\frac{1}{2}$	— 0,141	0,609	3,475	5,240	6,809
5	N(1)	0	0,142	0,455	0	0,866	5,087
6	N(2)	$\frac{1}{2}$	— 0,142	0,955	3,475	5,234	10,68,

## 2.2 PBC-Vektoren und Flächenklassen nach Hartman und Perdok

In der Struvitstruktur ist jeder  $[\text{PO}_4]$ -Tetraederschwerpunkt von 12 Kationen umgeben (Abb. 3). Hierdurch sind sechs verschiedene Bindungen festgelegt, und zwar 3a, 3b, 2d, 2f, 1e und 1e (vgl. Tab. 9).

Die intensivsten Bindungen der Struvitstruktur sind in Tab. 9 zusammengestellt. Es ist verständlich, daß die Mg- $[\text{PO}_4]$ -Bindungen jeweils die stärksten sind und daher die Bedeutung einer Gitterkette bestimmen. Um die Bedingung der stöchiometrischen Zusammen-

Tabelle 9

Nr.	Bindung	Å	Art	Atomlagen
1	a	4,4—4,59	$\text{PO}_4 - \text{Mg}$	$\text{P}(2) - \text{Mg}(1); \text{P}(1) - \text{Mg}(2)$
2	b	5,47	$\text{PO}_4 - \text{Mg}$	$\text{P}(2) - \text{Mg}(1,010); \text{P}(1) - \text{Mg}(2,010)$
3	c	3,95	$\text{PO}_4 - \text{NH}_4$	$\text{P}(2) - \text{N}(2,001); \text{P}(1) - \text{N}(1)$
4	d	4,71	$\text{PO}_4 - \text{NH}_4$	$\text{P}(2) - \text{N}(1); \text{P}(1) - \text{N}(2)$
5	e	5,1	$\text{PO}_4 - \text{NH}_4$	$\text{P}(2) - \text{N}(2,0\bar{1}1); \text{P}(1) - \text{N}(1,010)$
6	f	5,73	$\text{PO}_4 - \text{NH}_4$	$\text{P}(2) - \text{N}(1,010); \text{P}(1) - \text{N}(2,010)$

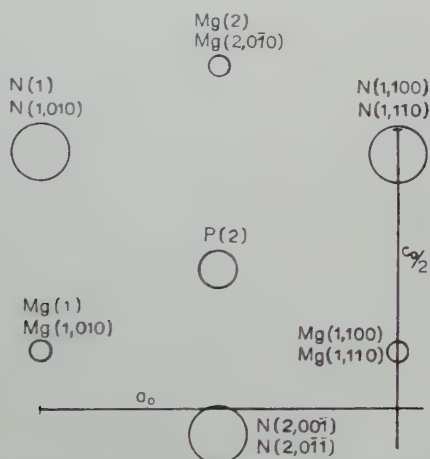
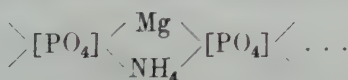


Abb. 3. Nachbarschaftsdiagramm eines  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder-Schwerpunktes.

setzung der Ketten zu erfüllen, werden Ketten mit folgendem Aufbau betrachtet:



Die in Tab. 9 aufgeführten Bindungen ergeben 5 PBC-Vektoren (Tab. 10).

Tabelle 10

Nr.	P.B.C.	Atomlagen und Bindungen
1	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 2 & 0 \end{bmatrix}$	$\text{Mg}(1) \text{ N}(1) - a \text{ d} - \text{P}(2)$
2	$[010]$	$\text{Mg}(1) \text{ N}(1) - a \text{ d} - \text{P}(2) - b \text{ f} - \text{Mg}(1,010) \text{ N}(1,010)$
3	$[110]$	$\text{Mg}(1) \text{ N}(1) - a \text{ d} - \text{P}(2) - b \text{ f} - \text{Mg}(1,110) \text{ N}(1,110)$
4	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 2 \end{bmatrix}$	$\text{P}(2) - a \text{ d} - \text{Mg}(2) \text{ N}(1,100) - a \text{ c} - \text{P}(1,100)$
5	$[021]$	$\text{P}(2) - a \text{ f} - \text{Mg}(2) \text{ N}(1,010) - b \text{ c} - \text{P}(1,010) - b \text{ d} -$ $- \text{Mg}(1,012) \text{ N}(2,010) - a \text{ e} - \text{P}(2,021)$

Auf Grund der jeweils vorliegenden Bindungen ergibt sich für die PBC's folgende Rangordnung:

$$[101] > [100] \gg [010] \approx [110] > [021].$$

Der Vektor  $[001]$  erfüllt im Sinne Hartman's (13) nicht vollständig die für einen PBC-Vektor notwendigen Bedingungen. Wie man ohne

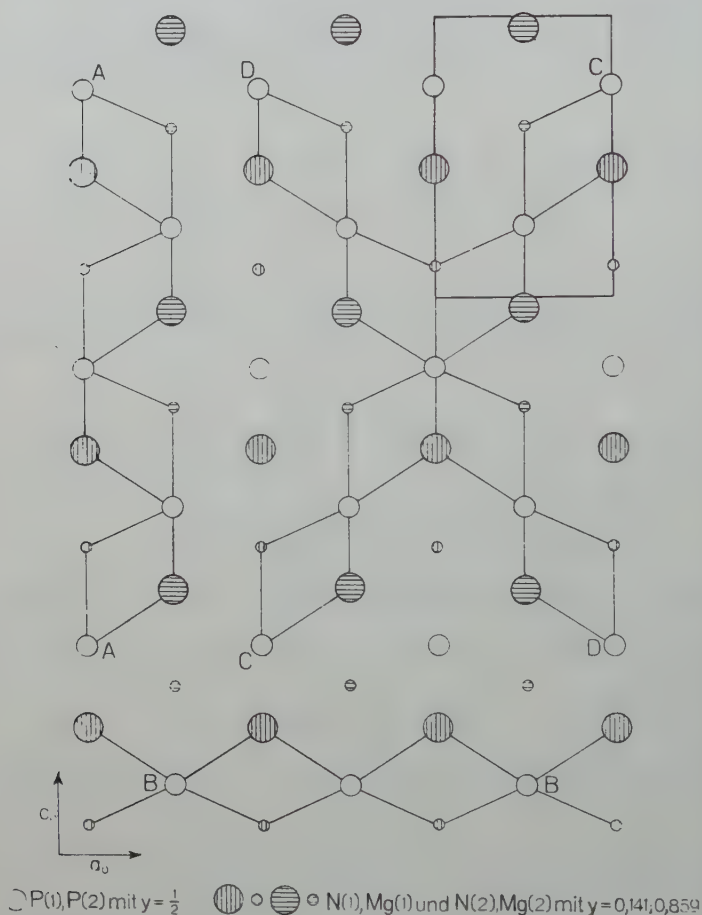


Abb. 4. Struvitstruktur. Projektion auf (010).

Folgende „slices“ sind eingezeichnet: A — A von (100), B — B von (001), C — C von (101) und D — D von (101).

weiteres erkennt, kann er aus den Perioden der Ketten  $[101]$  und  $[101]$  zusammengesetzt werden.  $[001]$  ist in folgender Weise aufgebaut:  $P(2) - ad - Mg(2) - N(1) - ac - P(1) - ad - Mg(1,001) - N(2) - ac - P(2,001)$ .



Aus diesen Gründen wurde [001] nicht unter die PBC-Vektoren eingereiht.

Als wirkliche F-Flächen konnten die vier Flächen (001), (010), (012) und (101) festgestellt werden (vgl. Abb. 4, 5, 6). Die „slices“

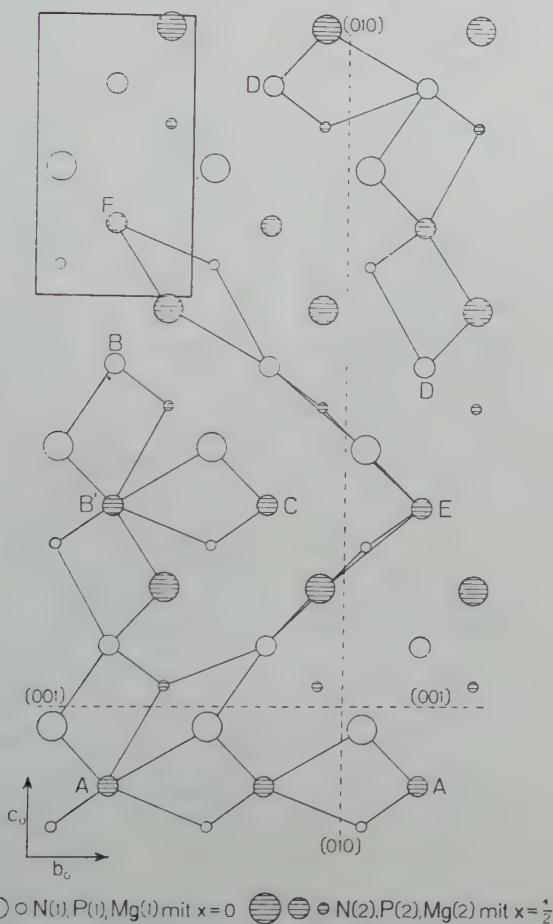


Abb. 5. Struvitstruktur. Projektion auf (100).

Folgende „slices“ sind eingezeichnet: A — A von (001), A — B von (010), A — E von (012) und E — F von (012). A — B' — C und D — D kennzeichnen Profilperioden von (011) und (011). Die gestrichelten Linien deuten die Spuren der Spaltebenen (010) und (001) an.

parallel (100) können aus Elementen der „slices“ von (101) und (101) aufgebaut werden (vgl. Abb. 4). Daher kann (100) nicht als F-Fläche, sondern als S-Fläche in der Zone [010] angesehen werden. Auch die Fläche (011) ist als S-Fläche in der Zone [100] zu betrachten.

### 3. Die Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur von Struvit

#### 3.1 Morphologischer Aspekt und Raumgruppe

Wie bereits auf S. 72 betont wurde, steht der morphologische Aspekt von Struvit ( $\text{Pen}^*$ ) im Widerspruch zur röntgenographisch ermittelten Raumgruppe  $\text{Pmn}2_1$ . Es ist schon mehrfach aufgezeigt

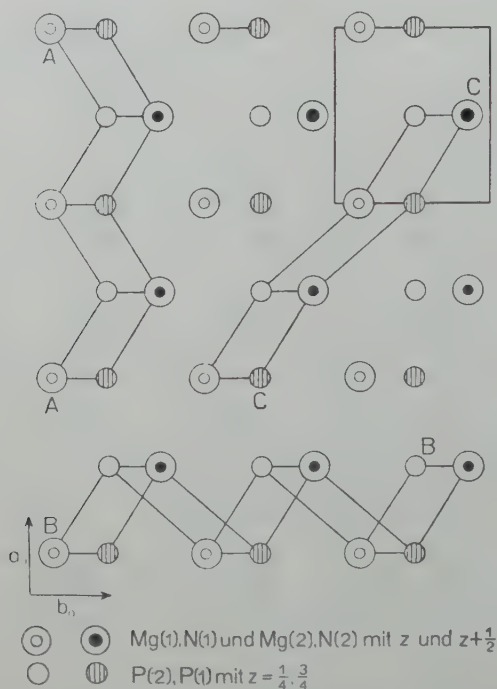


Abb. 6. Struvitstruktur. Projektion auf (001).

Folgende „slices“ sind eingezeichnet: A — A von (010), B — B von (100) und C — C von (110).

worden, unter welchen Bedingungen Diskrepanzen zwischen Raumgruppe und morphologischem Aspekt zu erwarten sind [vgl. z. B. Kleber (14, 15), Hartman und Perdok (16)]. Im Falle des Struvits scheint uns die Ursache dieses Widerspruches, der sich auf die Art der Spiegelebene parallel (100) beschränkt, grundsätzlich in der speziellen Lage der schweren Atome zu liegen. Praktisch exakt ist der  $y$ -Parameter für P zu  $\frac{1}{2}$  (0.501) gefunden worden. Die P-Punktlagen sind also:  $0 \frac{1}{2} z$  und  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$ . Dies bedeutet eine

Gleitspiegelebene (100) in  $x = \frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{3}{4}$  mit der Gleitkomponente  $\frac{c_0}{2}$ .

Nicht ganz so überzeugend kommt auch in den Mg-Lagen diese Gleitspiegelebene zum Ausdruck: Für Mg ist die y-Koordinate nahe 0 (0.141).

Man findet also näherungsweise die Positionen  $00z$  und  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} + z$ .

Dazu kommt noch, daß nicht nur Mg und P, sondern auch die  $\text{NH}_4$ -Schwerpunkte auf den Spiegelebenen (100) liegen, d. h. die speziellen zweizähligen Lagen der Raumgruppe  $\text{Pm}\bar{n}2_1$  besetzen. Lediglich ein Teil der Sauerstoffionen und die Wassermoleküle liegen auf allgemeinen vierzähligen Positionen.

Dieses Ergebnis bestätigt ein bereits früher gefundenes Resultat (14): Die Gitterkomplexe der schweren Atome bestimmen in erster Linie die Morphologie. Beim Beispiel des Struvits äußert sich diese Erscheinung im Auftreten einer „Gleitspiegelebene“ c beim morphologischen Aspekt.

Da die hier durchgeführte Ableitung des PBC-Systems sich ausschließlich auf Schwerpunkte in speziellen Lagen stützt, findet sich naturgemäß auch hier dieselbe Tendenz: Nicht (011), sondern (012) erscheint als F-Fläche, da auch [021], nicht aber [011] als PBC-Vektor auftritt.

Somit dürfte eindeutig nachgewiesen sein, daß nicht morphologisch-statistische Mängel im Falle des Struvits die auffallende Diskrepanz zwischen morphologischem Aspekt und Raumgruppe bedingen. Vielmehr liegt diese Erscheinung in der Struvitstruktur begründet.

### 3.2 Morphologie und PBC-System

Unter Berücksichtigung der Kombinationspersistenzen ergeben sich für die Hauptzonen folgende Zonengewichte (17):

$$G_{[100]} = 601,5, \quad G_{[101]} = 495,6, \quad G_{[010]} = 373,9.$$

Da diese Reihenfolge nicht ganz mit der qualitativ festgelegten Folge der entsprechenden PBC-Vektoren übereinstimmt, wurden die Kettenpotentiale nach (18) berechnet. Es ergaben sich die Werte:

$$V_{[101]} = -2,520 \text{ e/\AA}, \quad V_{[100]} = -2,038 \text{ e/\AA}, \quad V_{[010]} = -1,607 \text{ e/\AA}.$$

(Die Potentiale wurde jeweils auf einen  $[\text{PO}]_4$ -Schwerpunkt ermittelt; in der üblichen Weise wurde jedoch der Wert als negative Größe dargestellt!) Die Rangordnung dieser Potentiale entspricht durchaus jener, die auf Grund der vorhandenen Bindungen erschlossen werden konnte. Die Umkehr der Vektoren [100] und [101] müßte gegebenenfalls auf Unsicherheiten der morphologisch-statistischen Methoden zurückgeführt werden. Dagegen kommt der Sondercharakter des Vektors [001] auch

morphologisch zum Ausdruck. Mit seiner offenbar geringen Bindungsintensität dürfte er auch die hohe Persistenz der F-Fläche (001) bedingen. Die nächst wichtige F-Fläche (010) liegt im Schnitt der beiden wichtigsten PBC-Vektoren [100] und [101]. Es folgen (101) bzw. (10 $\bar{1}$ ) im Schnitt von [101] und [010] und (012) im Schnitt von [100] und [021]. Als S-Flächen wichtiger Zonen sind (110) und (011) bzw. (01 $\bar{1}$ ) anzusehen. Alle übrigen Flächen dürften als K-Flächen realisiert sein.

Bemerkenswert ist schließlich das auffallende Zurücktreten von (100), wobei diese Situation durch den meist nach der a-Achse gestreckten Habitus unterstrichen wird. Außer der Tatsache, daß (100) den relativ schwachen p-Vektor [010] besitzt, steht der ausgesprochen intensive Vektor [100] senkrecht auf dieser Fläche und dürfte damit eine relativ hohe Verschiebungsgeschwindigkeit bedingen. Es mag vom wachstumskinetischen Standpunkt verständlich erscheinen, daß wegen ihrer Singularität die Zone [100] morphologisch stärker ausgeprägt wird als die beiden symmetrisch Äquivalenten [101] und [10 $\bar{1}$ ].

### 3.3 Die Deutung der polaren Hemiedrie

Wie bekannt (15), vermag das Donnay-Harker-Prinzip das Phänomen der nicht-zentrosymmetrischen Kristallpolyeder [polare Hemiedrie, vgl. (1)] nicht zu deuten. Im Gegensatz zu anders lautenden Meinungen liegt diese Möglichkeit durchaus im Bereich der Betrachtungsweise von Hartman und Perdok (13). Die PBC's in nicht-zentrosymmetrischen Strukturen sind selbstverständlich im allgemeinen polar gebaute Vektoren (vgl. z. B. Kette  $A-A=[001]$  im Struvitgitter, Abb. 4). Analoges gilt für die „slices“, die im Falle polarer Hemiedrie im allgemeinen „zwei Seiten“ besitzen (vgl. z. B.  $A-A=(001)$  von Struvit in Abb. 5]. Man darf die Schlußfolgerung ziehen, daß Flächen, denen derartige „zweiseitige slices“ zugeordnet werden können, sich in ihrer Richtung und Gegenrichtung mit verschiedenen Verschiebungsgeschwindigkeiten entwickeln müssen, d. h. daß in solchen Fällen Fläche und parallele Gegenfläche mit verschiedenen Persistenzen auftreten und somit die polare Hemiedrie bedingen. Neuerdings haben Kern und Monier (19) das Problem der ungleichen Ausbildung von Parallelfächen an polarhemiedrischen Kristallen wachstumskinetisch behandelt. Bei der Betrachtung von Kern und Monier spielt der Unterschied in den Polarisierbarkeiten der Gitterbausteine bei der Ausbildung polarer Parallelfächenpaare eine entscheidende Rolle. Es werden nicht-zentrosymmetrische Strukturen vom Typus AB vorausgesetzt, wobei die einzelnen Flächen (hkl) bzw. ( $\bar{h}kl$ ) aus AB-Schichten aufgebaut sind, und zwar derart, daß etwa bei (hkl) die A-Bausteine und dann bei ( $\bar{h}kl$ ) die B-Bausteine „außen“ liegen. Sind die Polarisierbarkeiten der beiden Bausteinarten entsprechend  $\alpha_A$  und  $\alpha_B$ , so gilt folgendes:



1. Die Ausbildung von  $(hkl)$  und  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  ist gleich, wenn die Differenz der Polarisierbarkeiten klein ist ( $\alpha_A \approx \alpha_B$ ).
2. Die Anlagerungswahrscheinlichkeiten  $\Phi_{hkl}$  und  $\Phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$  verhalten sich umgekehrt wie die Polarisierbarkeiten, d. h. einer großen Polarisierbarkeit entspricht eine geringe Anlagerungswahrscheinlichkeit und damit eine relativ geringe Verschiebungsgeschwindigkeit der betreffenden Fläche und umgekehrt.
3. Diejenige Fläche  $(hkl)$  oder  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  besitzt die höhere Persistenz, bei der die stärker polarisierbaren Bausteine „außen“ liegen. Ist bei der oben angenommenen Verteilung von A und B z. B.  $\alpha_A > \alpha_B$ , so ist  $\Phi_{hkl} < \Phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ , und die Fläche  $(hkl)$  dominiert gegenüber  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ .

Versucht man die Betrachtung von Kern und Monier auf Struvit zu übertragen, so muß man zunächst beachten, daß senkrecht zur polaren c-Achse — also parallel (001) bzw. (00 $\bar{1}$ ) — Dreierschichten des Aufbaus —  $Mg - [PO_4] - NH_4$  — vorliegen (vgl. Abb. 4 und 5). An einem der beiden Basispedien werden also die  $Mg^{2+}$ -Ionen und am zweiten die  $(NH_4)^{1+}$ -Ionen „außen“ liegen. Sicher ist, daß der  $NH_4$ -Komplex eine relativ hohe Deformierbarkeit besitzt, so daß nach der Theorie von Kern und Monier die wichtigere Fläche (00 $\bar{1}$ ) außen mit  $NH_4$ -Ionen besetzt wäre.

Nun ist jedoch im Falle des Struvits die Tatsache zu berücksichtigen, daß die beiden jeweils außen liegenden Kationen nicht nur verschiedene Polarisierbarkeiten, sondern auch verschiedene *Ladungen* besitzen. Beim ersten Anlagerungsschritt auf eine fertige  $Mg[PO_4]NH_4$ -„Scheibe“, der entscheidend für das Normalenwachstum ist, muß aber gerade auch die Ladung des Ions wesentlich berücksichtigt werden: Auf der einen Seite der „Scheibe“ bedeutet dies die Anlagerung eines  $NH_4$ -Ions, auf der anderen die Anlagerung eines doppelt so stark geladenen  $Mg$ -Ions.

Zur quantitativen Untersuchung dieser Frage wurden die Anlagerungsenergien für das  $Mg^{2+}$ -Ion und das  $NH_4^{1+}$ -Ion auf eine (001)-Scheibe des Struvitgitters berechnet. Es wurde dabei ein etwas vereinfachtes Modell einer (001)-Scheibe mit tetragonaler (statt pseudotetragonaler) Symmetrie zugrunde gelegt. Die Anlagerungspotentiale wurden durch Addition von Kettenpotentialen (18) unter Berücksichtigung nächster und übernächster Nachbarketten gewonnen. Für die  $NH_4^{1+}$ -Anlagerung ergibt sich die Anlagerungsenergie  $\Phi_{NH_4} = -0,879 \text{ e/\AA}$  und für die  $Mg^{2+}$ -Anlagerung die Energie  $\Phi_{Mg} = -1,731 \text{ e/\AA}$ . Wie zu erwarten, liefert die Rechnung für die  $Mg^{2+}$ -Anlagerung einen nahezu doppelt so großen Wert wie für die  $NH_4^{1+}$ -Anlagerung. Die geringe Abweichung des  $\Phi_{Mg}$ -Wertes von  $2\Phi_{NH_4}$  rührt daher, daß im Struvitgitter die  $[PO_4]$ -Schwerpunkte etwas gegen die  $Mg^{2+}$ -Ionen verschoben sind, was auch bei der Rechnung berücksichtigt wurde.

Als Konsequenz ergibt sich hieraus, daß die größer entwickelte Fläche [nach der morphologischen Festsetzung also (001)] in der äußersten Netzebene von  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen besetzt sein müßte. Dieses Resultat steht im Widerspruch mit den Folgerungen aus der Kern-Monierschen Theorie. Eine experimentelle Entscheidung der Alternative dürfte zur Zeit nicht ganz einfach sein.

Sicher ist, daß sich aus denselben Gründen wie bei (001) und (001) insbesondere auch die Persistenzen von (101) und (10 $\bar{1}$ ) sowie von (012) und (0 $\bar{1}$ 2) unterscheiden müssen. Nach unserer Aufstellung muß insbesondere (101) > (10 $\bar{1}$ ) und (012) > (0 $\bar{1}$ 2) gelten (vgl. Abb. 4 und 5), in Übereinstimmung mit den beobachteten Persistenzen ( $P_{101} = 73,8\%$ ,  $P_{10\bar{1}} = 54,8\%$ ,  $P_{012} = 71,4\%$ ,  $P_{0\bar{1}2} = 26,2\%$ ). Der polare Aufbau der Schichten parallel (011) bzw. (0 $\bar{1}$ 1) ist nicht mehr so deutlich und charakteristisch (Abb. 5), so daß sich auch die Persistenzen nicht wesentlich unterscheiden.

### 3.4 Spaltbarkeiten und Struktur

Die Angaben bezüglich der Spaltbarkeiten für Struvit in Lehrbüchern und Tabellenwerken (Tab. 11) stimmen insofern überein, als die Spaltbarkeit nach (001) im allgemeinen als vollkommener bezeichnet wird als nach (010). In der Charakterisierung des graduellen Unterschiedes weichen die Daten etwas voneinander ab. Es soll an dieser Stelle geklärt werden, inwieweit auf Grund der strukturellen Gegebenheiten Rückschlüsse auf die Qualität der Spaltbarkeiten gewonnen werden können.

Tabelle 11

Autor	Spaltbarkeit	
	(001)	(010)
Niggli (20)	vollkommen	deutlich
Ramdohr (21)	vollkommen	deutlich
Dana 1951 (6)	good	poor
Hintze (22)	vollkommen	unvollkommen
Schüller (23)	gut	gut
Correns (24)	vollkommen	ziemlich vollk.

Das Problem der Anisotropie der Spaltbarkeit ist neuerdings durch einen wesentlichen Beitrag von Jagodzinski (25) wieder aufgerollt und seine Diskussion belebt worden. Bisher wurde ohne wesentlichen Widerspruch die Hypothese von Stark (26) zur strukturellen Deutung der Spaltanisotropie bei Ionenkristallen vorausgesetzt. Danach verlaufen bei heteropolaren Kristallen Spaltebenen dort, wo die Trennungsarbeit ein Minimum darstellt und wo außerdem durch eine geringe Verschiebung der beiden Kristallteile parallel zur Spaltebene erreicht wird, daß gleichartig geladene Ionen in kürzesten Abständen

einander gegenüberliegen. W i n k l e r (27) hat die S t a r k s c h e Hypothese dahingehend erweitert, daß auch die übernächsten gleichartig geladenen Ionen berücksichtigt werden

Sicher hat J a g o d z i n s k i recht, wenn er behauptet, daß die Vorstellung S t a r k s vom physikalischen Standpunkt aus unbefriedigend ist. Ob allerdings das Argument J a g o d z i n s k i s, das sich auf das Postulat konservativer Kräfte stützt, völlig stichhaltig ist, mag bezweifelt werden. Zwar ist selbstverständlich die Energiedifferenz des Zustandes vor und nach der Spaltung unabhängig vom Weg, auf dem sie erreicht wird. Aber gerade dieser Weg kann recht verschiedenartig sein.

Betrachten wir nun die beiden Spaltrichtungen beim Struvit, so ist zunächst die Spaltbarkeit parallel (001) durchaus plausibel. Die Struktur des Struvits besteht parallel (001) aus sich periodisch wiederholenden Schichten von  $Mg$ ,  $[PO_4]$  und  $NH_4$  in der Reihenfolge:



Es ist klar, daß die Spaltebene zwischen den  $Mg$ - und  $NH_4$ -Netzen liegt (vgl. Abb. 5). Durch eine Verschiebung um  $a_0/2$  gelangen nicht nur die gleichartig geladenen Ionen  $Mg^{2+}$  und  $NH_4^{1+}$  auf kürzesten Abstand. Es gilt dies auch für die übernächsten Netze, die nur mit  $[PO_4]$ -Schwerpunkten besetzt sind. Parallel (001) liegt keine Spiegelebene oder Gleitspiegelebene. Dagegen ist hier die Bedingung aufeinanderfolgender Netze mit gleichartig geladenen Ionen erfüllt. (In diesem Sinne wäre die Bedingung J a g o d z i n s k i's zu verallgemeinern!)

Parallel (010) liegen Schichten von  $[PO_4]$  und  $MgNH_4$  vor in der Folge:



Hier verläuft die Spaltebene zwischen zwei unmittelbar benachbarten  $MgNH_4$ -Netzen. Jedoch gelangen bei einer Verschiebung um  $a_0/2$  die übernächsten  $(PO_4)$ -Nachbarn nicht auf kürzeste Abstände. Gemäß der S t a r k -Hypothese ist daher zu erwarten, daß die Spaltbarkeit nach (010) weniger gut ist als jene nach (001).

Legen wir die Gesichtspunkte von J a g o d z i n s k i zugrunde, so ist zu beachten, daß parallel (010) Gleitspiegelebenen  $n$  liegen, und zwar genau zwischen zwei unmittelbar benachbarten  $MgNH_4$ -Netzen (d. h. in  $y=0$ ). Daß parallel (100) keine Spaltbarkeit zu beobachten ist, wird nach J a g o d z i n s k i ebenfalls verständlich: Zwar liegen

(100) Spiegelebenen  $m$  (in  $x=0$  und  $\frac{1}{2}$ ), aber auf diesen Ebenen

sitzen genau die  $Mg$ -,  $NH_4$ - und  $P$ -Ionen! Eine Spaltbarkeit ist jedoch nur zu erwarten, wenn die Spiegelebenen zwischen den Ionennetzen liegen. So zeigt sich die Struvitstruktur als gutes Beispiel, um die Leitsätze von J a g o d z i n s k i bezüglich der Anisotropie der Spaltbarkeit zu bestätigen.



### Zusammenfassung

Auf der Grundlage der im Schrifttum niedergelegten Beobachtungen und der an synthetisch hergestellten Struvitkristallen durchgeführten Untersuchungen wurde eine Formen- und Zonenstatistik von Struvit ausgearbeitet. Kristalle, die aus verdünnter, schwach saurer Lösung gezüchtet wurden, zeigten die Flächen (010), (001), (110), (101), (011), (01 $\bar{1}$ ), (012) und (01 $\bar{2}$ ) und deren symmetrische Äquivalente. Sie sind stets nach der a-Achse gestreckt.

Für das insgesamt vorliegende Material wurden Kombinationen, Fundortspersistenzen und die Flächengrößenwerte ermittelt. Die Kombinationspersistenzen weisen folgende Rangordnung auf: (001), (010), (101), (012), (110), (10 $\bar{1}$ ), (01 $\bar{1}$ ), (001), (011), (01 $\bar{2}$ ), (11 $\bar{1}$ ), (113), (111), (021), (103). Fundortspersistenzen und Flächengrößen zeigen davon keine nennenswerten Abweichungen:

Auf Grund der Formenstatistik wurde der morphologische Aspekt nach Donnay und Harker mit  $Pen^*$  ermittelt.

Eigene röntgenographische Untersuchungen bestätigten die insbesondere von Gonzales und Lopez de Lerma angegebenen Daten über Gitterkonstanten, Auslöschungen und Raumgruppe ( $Pmn2_1$ ). Mit Hilfe der von den beiden Autoren gefundenen Struvitstruktur wurden das PBC-System und die Flächenklassen nach Hartman und Perdok aufgestellt. Als wichtigste Vektoren ergaben sich [101], [100] und [010], deren Kettenpotentiale berechnet wurden. Das Formensystem konnte im wesentlichen damit strukturell gedeutet werden. Wichtige F-Flächen sind: (001), (010), (012), (101) und (110).

Es konnte gezeigt werden, daß die Diskrepanz zwischen morphologischem Aspekt ( $Pen^*$ ) und Raumgruppe ( $Pmn2_1$ ) auf der Tatsache beruht, daß die schweren Ionen genau oder fast genau spezielle Positionen besetzen, die eine Gleitspiegelebene c parallel (100) in  $x = \frac{1}{4}$  vortäuschen.

Ausgehend von der Theorie von Kern und Monier über die Ausbildung nicht-zentrosymmetrischer Parallellflächen wird die polare Hemiedrie des Struvits erklärt. Dabei zeigt sich, daß in diesem Falle möglicherweise nicht die unterschiedlichen Polarisierbarkeiten, sondern die verschieden großen Ladungen der Kationen ( $Mg$ ,  $NH_4$ ) die entscheidende Rolle spielen. Zur Beurteilung dieser Annahme wurden die Anlagerungsenergien für die  $Mg^{2+}$ - bzw.  $NH_4^{1+}$ -Ionen auf (001)-Schichten berechnet.

Die Spaltbarkeiten des Struvits nach (001) und (010) werden an Hand der Leitsätze von Jagodzinski diskutiert und mit den Schlußfolgerungen nach Stark verglichen. Es gelingt die eindeutige strukturelle Ableitung der Qualitäten der beiden Spaltbarkeiten.



## Literaturverzeichnis

1. Kleber, W., Chem. Erde **18** (1956), 167.
2. Kühn, L., Morphologie und Struktur von Struvit. Diplomarbeit. Humboldt-Univ. Berlin 1956.
3. Gonzales, R. F., y Lopez de Lerma, J., Anal. Real Soc. Espan. Fisica Quim. A. **51** (1955), 19, 29.
4. Groth, P., Chemische Kristallographie **2** (1908), 830, 840.
5. Dana, J. D., The System of Mineralogy. 1892. p. 806.
6. Dana, J. D., The System of Mineralogy. II. 1951. p. 715.
7. de Schulten, M. A., Bull. Soc. franç. Min. **26** (1903), 95.
8. Richter, O., Tscherm. Min. Petr. Mitt. **20** (1901), 89.
9. Donnay, J. D. H., and Harker, D., Amer. Miner. **22** (1937), 446; Nat. Canadien **67** (1940), 33.
10. Garrido, M. J., Bol. Soc. Geol. Port. **4** (1944), 13.
11. Salvia, R., Anal. Real Soc. Espan. Fisica Quim. **31** (1933), 822.
12. Strunz, H., Mineralogische Tabellen. 2. Aufl. Leipzig 1949. S. 172.
13. Hartman, P., Relations between structure and morphology of crystals. Diss. Univ. Groningen 1953. p. 5, 24.  
Hartman, P., and Perdok, W. G., Acta Cryst. **8** (1955), 49, 521, 525.
14. Kleber, W., Fortschr. Miner. **31** (1952), 52.
15. Kleber, W., Naturwiss. **42** (1955), 170.
16. Hartman, P., and Perdok, W. G., Amer. Miner. **41** (1956), 449.
17. Kleber, W., Fortschr. Miner. **21** (1937), 177.
18. Kleber, W., N. Jb. Miner. A **75** (1940), 72.
19. Kern, R., et Monier, J.-C., Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. **78** (1955), 585; **79** (1956), 129. — C. R. **240** (1955), 2338; **241** (1955), 69.
20. Niggli, L., Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie. 1927. S. 143.
21. Ramdohr, P., Lehrbuch der Mineralogie. 14. Aufl. 1954. S. 514.
22. Hintze, C., Handb. d. Mineralogie. I. 4. 2. 1933. S. 1196.
23. Schüller, A., Die Eigenschaften der Minerale. I. 1953. S. 110.
24. Correns, C. W., Einführung in die Mineralogie. 1949. S. 332.
25. Jagodzinski, H., Handbuch d. Physik. VII. 1 (Kristallphysik I) (1955), 100.
26. Stark, J., Jb. Radioakt. u. Elektr. **12** (1915), 279.
27. Winkler, H. G. F., Struktur und Eigenschaften der Kristalle. 2. Aufl. 1955. S. 285.

## 7. Meteoritenkonferenz in der UdSSR

Von **E. L. Krinow**,

wissenschaftlichem Sekretär des Komitees für Meteoritenkunde  
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR

Vom 14. bis 17. November 1956 fand in Moskau die 7. Meteoritenkonferenz statt. Sie wurde vom Komitee für Meteoritenkunde der Akademie der Wissenschaften der UdSSR einberufen. Von 1949 bis 1954 wurden die Konferenzen jährlich durchgeführt. Das Ziel der Meteoritenkonferenzen besteht darin: Darlegung der Ergebnisse der geleisteten Arbeit auf dem Gebiet der Meteoritenkunde, Besprechung der erhaltenen Resultate und Erkenntnisse und die Aufgaben in der weiteren Arbeit.

An der 7. Meteoritenkonferenz nahmen ungefähr hundert Gelehrte der UdSSR teil. Sie waren Vertreter von verschiedenen wissenschaftlichen Forschungsinstitutionen, die aus vielen Städten der SU gekommen waren. Abgesehen vom Komitee für Meteoritenkunde an der Akademie in Moskau bestehen wissenschaftliche Institutionen für Meteoritenkunde als Komitee oder Kommissionen für Meteoritenkunde an den Akademien der Wissenschaften der Ukraine, von Bjelorußland, Estland, Turkmenien und in der Tadshikischen und Kasachischen SSR. Auch im Ural bestehen Abteilungen der Allunions-Mineralogischen Gesellschaft in der Stadt Swerdlowsk und in West-Sibirien Abteilungen der Allunions-Geographischen Gesellschaft in Omsk. Arbeiten auf dem Gebiet der Meteoritenkunde werden auch in dem Radio-Institut der A. d. W. d. UdSSR, den Laboratorien für Präkambrische Geologie der A. d. W. d. UdSSR in Leningrad, dem Leningrader Berginstitut, den Instituten für Geochemie und Analytische Chemie der A. d. W. d. UdSSR und in dem Astronomischen Observatorium der Staatl. Universität Odessa usw. betrieben.

An der Konferenz nahmen auch F. Heide, Universität Jena, N. Boneff, Bulgarische Akademie der Wissenschaften und E. Pokrzywnicki, Polnische A. d. W. teil.

Die Sitzungen fanden im Weißen Saale im Hause der Gelehrten der A. d. W. d. UdSSR statt. In dem benachbarten Blauen Saale war eine Ausstellung von Büchern, Broschüren, Separaten und Zeitschriften über Meteoritenkunde organisiert. Auf der Konferenz wurden mehr als 30 Vorträge und Mitteilungen gehalten<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die vollständigen Texte der Vorträge werden in der „Meteoritica“, Heft XVI, veröffentlicht.

Vor der Eröffnung der Konferenz gab der Sekretär des Komitees für Meteoritenkunde der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, E. L. Krinow, die Erkrankung des Vorsitzenden des Komitees, des Akademikers W. G. Fesenkow, bekannt. Auf seine Bitte eröffnete E. Burkser (Akad. d. Wissenschaften der Ukrainischen SSR) die Konferenz.

Nach der Eröffnung der Konferenz beantragte E. S. Burkser, durch Erheben von den Plätzen, das Gedächtnis der Forscher der Meteoritenkunde zu ehren, die in den Jahren 1954 bis 1956 gestorben sind: Akademiker W. W. Popow, Prof. P. N. Tchirwinski, A. W. Troimow, Prof. K. K. Matweew, W. A. Iwanow und Akademiker O. Ju. Schmidt. Darauf wurde das Präsidium der Konferenz gewählt. Es setzte sich folgendermaßen zusammen: E. S. Burkser, E. L. Krinow (Sekretär der Konferenz), M. A. Rotko, S. J. Ring, N. Boneff, E. Potrzywnicki und F. Heide.

In der ersten Sitzung wurde der traditionelle Vortrag des Vorsitzenden des Meteoritenkomitees W. G. Fesenkow „Über die Erfolge der Meteoritenkunde“ wegen dessen Erkrankung von E. L. Krinow verlesen. Der Vortragende führte aus, daß in den letzten zwei Jahren auf dem Territorium der UdSSR zwei Meteoriten gefunden worden sind. Der eine, ein Eisenmeteorit (Hexaedrit), mit dem ungefähren Gewicht von 303 kg, wurde zufällig im Sommer 1955 im Hressken-Bezirk der Bjelorussischen SSR gefunden. Er wurde dem Geologischen Museum der Akad. d. Wiss. d. Bjelorussischen SSR überwiesen. Der andere, ein Steinmeteorit, fiel am 2. September 1955 in 40 km Entfernung von Kiew im Bezirk Swonkowoe. Er wurde dem Geologischen Museum der Akad. d. Wiss. d. UdSSR in zwei Exemplaren mit dem ungefähren Gewicht von je 1,3 kg zugestellt. Weiter wurden eine Reihe Meteore beobachtet, die von starken Licht- und Schallerscheinungen und sogar von Bodenerschütterungen begleitet waren. Es ist bewiesen, daß später gemäß diesen Erscheinungen einige Meteore als Meteoriten fielen, die jedoch noch nicht gefunden wurden. N. B. Diwari (Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) überprüfte nochmals die Bestimmungen der atmosphärischen Bahn des Meteoriten von Sichote Alin und I. T. Sotkin (Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) berechnete die Bahnelemente eines Steinmeteoriten von Nikolskoje, der am 6. März 1954 unterhalb Moskaus niedergefallen war. Es wurde weiter auf die Untersuchungsergebnisse von P. M. Millman (Kanada) über den neuerdings entdeckten Krater Ungawa (North Quebec) und auf den Krater von Aouelloul in Französisch-Westafrika, dessen Natur noch nicht ganz geklärt ist, hingewiesen.

Der Vortragende wies weiter darauf hin, daß eine große Arbeit in bezug auf das Studium der mineralogischen und chemischen Eigenschaften der Meteoriten geleistet worden ist. Auch die Forschungen

von K. N. Alexeewa, E. S. Burkser und A. U. Denisow über die physikalischen Eigenschaften der Meteoriten und die Arbeit J. A. Judins (Swerdlowsker Geolog. Museum) über die Schmelzkruste der Steinmeteoriten und über die stoffliche Zusammensetzung der Meteoriten verdienen Aufmerksamkeit. In den Steinmeteoriten von Sewrjukow wurde nickelfreies Eisen in Form von kleinen Einschlüssen gefunden. In den Steinmeteoriten von Sewrjukow, Ochansk und Nikolskoe wurde gediegenes Kupfer, aber auch verschiedene interessante Minerale: Jozit, Ilmenit, Chromit u. a. gefunden. M. Matschinski führte die Erforschung der Struktur der Chondren durch. Er zeigte, daß die Meteoriten auf kosmischen Körpern planetarer Größe entstehen müssen. Weiter wies der Vortragende auf die Verwendung dickschichtiger photographischer Platten für die Bestimmung der Radioaktivität bestimmter Meteoriten hin, wie sie von S. Deutsch, F. Houtermans und E. Piccioto durchgeführt wurden. Diese Methode gestatte, einen Gehalt von Uran und Thorium bis zu  $5 \cdot 10^{-8}$  g/g Substanz zu finden. G. Edwards fand einen ungewöhnlich großen Wasserstoffgehalt in Eisenmeteoriten. Der Gehalt an Deuterium im Verhältnis zu dem normalen Isotop des Wasserstoffs erwies sich als gleich für alle von ihm erforschten Meteoriten und ist zirka 13% mehr als in dem Erdwasser. Dagegen fand G. Boato, daß in den kohligen Chondriten die Isotopenverhältnisse des Deuteriums zum Wasserstoff sich nur geringfügig unterscheiden von den Verhältnissen auf der Erde. E. K. Gerling (Laboratorium für vorkambrische Geologie der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) bestimmte in einer Reihe von Steinmeteoriten den Gehalt an inerten Gasen: Argon, Neon, Helium und ihre Isotopen. Aus dem Resultat schloß er, daß das Vorhandensein der Isotopen des Argons 36 und 38 und Neon 20, 21 und 22 in den Meteoriten mit Reaktionen verbunden ist, die durch kosmische Strahlen von großer Energie erregt wurden. Edwards bestimmte den Natrium- und Kaliumgehalt in 19 Chondriten, 16 Achondriten und 2 kohligen Meteoriten. Das Verhältnis des Natriums und Kaliums in den Chondriten zeigte sich ziemlich gleichartig und beträgt ungefähr 7—8. Die Streuung dieses Verhältnisses in Pallasiten war viel größer, nämlich 4—15. I. E. Starik und M. M. Schatz (Radio-Institut der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) bestimmten eine große Gleichmäßigkeit der Verbreitung des Urans in Steinmeteoriten, wobei sich in Eisenmeteoriten bedeutend weniger Uran zeigte. K. A. Petrschak, N. N. Semenjuschkin und M. A. Bach (Radio-Institut der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) bestimmten, daß in den Grenzen der experimentellen Genauigkeit (3—4%) die Isotopenzusammensetzung des Urans in Meteoriten und in irdischen Gesteinen völlig gleich ist. E. K. Gerling und K. G. Rik (Laboratorium für präkambrische Geologie) veröffentlichten eine Zusammenstellung der Werte über das Alter der Steinmeteoriten nach der Argonmethode. Die Autoren berechneten, daß die Argonmethode nicht das Alter der selbständigen Stoffe des



Meteoriten, sondern erst die charakteristische Zeit, die verging von dem Moment der erfolgten Zersplitterung, die womöglich mit dem Meteoriten im innerplanetaren Raum stattgefunden hat. Hieraus folgte er, daß nur die maximalen Werte des Alters, die für argonhaltige Meteoriten bestimmt worden sind, eine reale Bedeutung besitzen und diese weisen auf die untere Grenze des ganzen Sonnensystems hin.

Der Vortragende bemerkte, daß die in den letzten Jahren angewendete Rubidium-Strontium-Methode große Beachtung verdiene. Die auf diese Methode erhaltenen Werte des Alters fallen mit den besten Bestimmungen, die für jene Meteoriten nach der Blei- und Argonmethode gemacht worden sind, zusammen. W. J. Mischeew (Lenin-grader Berginstitut) verwendete für die Erforschung des Baues und der mineralogischen Zusammensetzung einer Reihe von Steinmeteoriten die röntgenographische Methode.

W. G. Fesenkow betonte, daß man in den letzten Jahren ein großes Tatsachenmaterial über die Meteoriten erhalten habe, das gestatte, an die Verallgemeinerung und Aufdeckung bestimmter Gesetzmäßigkeiten heranzugehen. Solche Versuche wurden für die Verhältnisse in den Steinmeteoriten von H. Urey und K. Craig unternommen. Weiter verdient die Arbeit A. A. Jawnels (Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) (s. unten) Aufmerksamkeit. Dieser kam zu der Folgerung, daß die Meteoriten selbst Bruchstücke einer Reihe von einzelnen kosmischen Körpern vom Typ der Asteroide seien. E. Öpik kam in einer theoretischen Arbeit zu dem Schluß, daß die Zerstückelung der Asteroide nur durch Zusammenstöße mit anderen Asteroiden herbeigeführt werden kann, aber nicht als Folge einer plötzlichen Phasenumwandlung im Zentralkern des ursprünglichen Körpers. Die Größe der ursprünglichen Asteroide schätzt er auf ungefähr 1000 km im Durchmesser. D. Allan und J. Jacobs führten an Hand ihrer Berechnungen vor, daß, wenn die Temperatur bis  $10^{-4}$  ist, anzunehmen sei, schon relativ kleine Körper mit dem Durchmesser von nur 300 km unter dem Einfluß ihres Gehaltes an radioaktiven Stoffen schmelzen. Auch von E. Ljubimowa im Geophysikalischen Institut der Akad. d. Wiss. d. UdSSR wurden ähnliche Ergebnisse gefunden. Zum Schluß erklärte W. G. Fesenkow, daß die erhaltenen Resultate sehr bedeutend sind und uns dem Verständnis der Herkunft der Meteoriten selbst und ihrer Struktur immer näher bringen.

A. A. J a w n e l sprach über „Die gesetzmäßige Zusammensetzung des Meteoritenmaterials und die Voraussetzung für die Bildung von Meteoriten“. Der Vortragende verwendete die statistische Methode und ging nicht von der Rohzusammensetzung, sondern von der Zusammensetzung der Metall- und Silikatphase aus. Mit der Zunahme der metallischen Phase werden alle Meteoriten in folgende 6 Unterklassen eingeteilt: Achondrite (reich an Calcium), Achondrite (arm an Calcium), Chondrite, Mesosiderite, Pallasite und Siderite. Weiter wer-

den die Meteoriten jeder Unterklasse in 5 Gruppen unterteilt. Das Vorhandensein dieser Gruppen kommt am klarsten bei der Betrachtung des Nickelgehaltes in der metallischen Phase und des FeO in Silikatphase der Steinmeteoriten zum Ausdruck. Die Eisenmeteoriten und metallischen Teile der Steinmeteoriten enthalten im Durchschnitt Nickel:

1. Gruppe	5,6%
2. „	8 %
3. „	14 %
4. „	20—40 %
und 5. „ mehr als	40 %.

Unter den Pallasiten wurden Vertreter der Gruppen 2 und 3, unter den Mesosideriten solche der 1. und besonders der 2. Gruppe gefunden. Chondrite gehören zur 1.—4. Gruppe. Die Konzentration des Nickels im Nickeleisen der kohligten Chondrite ist nicht niedriger als 50%. Daher nach der Zusammensetzung der metallischen Phase sowie der Zusammensetzung der Silikatphase sind die kohligten Chondrite zu der 5. Gruppe der Meteoriten zu rechnen. Bei dem Übergang von der 1. zur 5. Gruppe erhöht sich der Nickelgehalt in der metallischen Phase der Chondrite und vergrößert sich die Menge des FeO und im allgemeinen des gebundenen Eisens in der Silikatphase. Die Abhängigkeit dieser Größen besitzt jedoch einen diskontinuierlichen Charakter. Es zeigte sich, daß die Veränderungen besser bei dem Vergleich zwischen denselben Chondriten verschiedener Gruppen beobachtet werden können, aber daß sie innerhalb jeder Gruppe fehlen. Wie bekannt, hat G. T. Prior schon in den zehnten Jahren dieses Jahrhunderts das nach ihm genannte Gesetz aufgestellt: „Je reicher das Nickeleisen an Nickel ist, desto reicher ist in jedem beliebigen Steinmeteorit das Magnesiumsilikat an Oxyduleisen.“ Prior wandte jedoch keine Aufmerksamkeit den Abweichungen seines Gesetzes zu, die für Mesosiderite und Achondrite beobachtet wurden und gab keine Erklärung für sie. Diese Abweichungen wurden von dem Vortragenden aufgedeckt und erklärt. Er nannte die Verhältnisse zwischen Zusammensetzung und der Menge jeder Phase „Gruppen“-gesetzmäßigkeit Priors. Er kam auf der Grundlage der offensichtlichen Existenz der 5 Gruppen der Meteorite in jeder Klasse zur Folgerung, daß jede Gruppe der Meteoriten aller 3 Klassen sich aus isolierten Körpern vom Typ der Asteroide bildete, die im Innern einen schichtigen Bau mit einem Eisennickelkern enthalten. Auf diese Weise zeigt die Anwesenheit der 5 Gruppen der Meteorite, daß sie sich als Resultat des Zerfalls wenigstens von 5 Asteroiden von etwas verschiedener Zusammensetzung und Ausmaßes bilden. Zu jeder Gruppe, die einem einzelnen Asteroiden entsprechen, wurden bestimmte Mengenverhältnisse der metallischen und Silikatphase beobachtet. Der Vortragende erklärte diese schichtige Zusammensetzung der Asteroide als ein Resultat der Gravitationskräfte.

Der Autor bestimmte das Verhältnis der metallischen Phase ( $M_{ch}$ ) zu der Silikatphase ( $S_{ch}$ ) in Chondriten. Da er ein mittleres Verhältnis zwischen den Eisenmeteoriten und Chondriten (der Masse nach) gleich  $1/10$  erhielt, berechnete er das Verhältnis der Menge der metallischen Phase, die sich in den Eisenmeteoriten ( $M_E$ ) zu der Silikatphase der Chondrite ( $S_{ch}$ ) befindet. Die Größe ( $M_E/S_{ch}$ ) fällt bei dem Übergang von der 1. zur 5. Gruppe analog dem Verhältnis  $M_{ch}/S_{ch}$ . Die Resultierende beider Kurven  $\frac{(M_E + M_{ch})}{S_{ch}}$  selbst stellt die Größe des mittleren Verhältnisses der metallischen und der Silikatphase in den verschiedenen Gruppen der Meteoriten dar, d. h. der Asteroide. Dieses mittlere Verhältnis war Ausgangspunkt für die Differentiation. Die Verknüpfung zwischen diesen Ausgangsgrößen in den Asteroiden nannte der Vortragende die „primäre“ Gesetzmäßigkeit Priors, und erklärte sie aus der ersten Trennung der chemischen Elemente, die zu der Bildung der Silikat- und Metallphase führt. Außer den 5 Asteroiden, die durch ihre Reste bis in die Gegenwart als Meteoritentypen bekannt sind, sind auch andere Asteroiden denkbar, die eine andere Zusammensetzung enthalten, die man durch Interpolation sowie auch durch Extrapolation der Zusammensetzung der genannten 5 Asteroide erhalten kann. Von dem Vortragenden wurden auch die Gesetzmäßigkeiten der mineralogischen Zusammensetzung der Meteoriten in Einklang mit ihrer chemischen Zusammensetzung hervorgehoben. Die Widmanstättenische Struktur in den Oktaedriten erklärt sich nach seiner Meinung durch die langsame Abkühlung des Meteoreisens sowohl in dem Bereich der  $\gamma$ -Phase bei hohen Temperaturen, als auch im Bereich der  $\alpha$ -Phase bei niedrigen Temperaturen. Das Vorhandensein seiner großen Zahl von Eisenmeteoriten mit einem einheitlichen Nickelgehalt, aber mit verschiedener Struktur, erklärte der Vortragende so, daß in diesen Meteoriten die festgesetzten Strukturen sich bei verschiedenen Temperaturen und offensichtlich bei verschiedenen Drucken bildeten. Die Struktur der Eisenmeteoriten spiegelt die Verhältnisse wider, die im Innern der Asteroide vor ihrer Zertrümmerung existierten. Er kam weiter zu der Schlußfolgerung, daß auch die Chondren noch in dem Prozeß der Bildung der Asteroide selbst entstehen und sich bei ihrer weiteren Evolution erhalten haben. Schließlich rechnete er auch die Erscheinung der Metamorphose, die in vielen Steinmeteoriten beobachtet wird, zu den Erscheinungen, die ihren Platz auf dem ursprünglichen Körper haben.

Nach dem Vortragenden gilt folgendes Schema für die Bildung der Struktur der Meteoriten. In den Protoasteroiden müssen sich zuerst hauptsächlich Oxyde des Siliziums, Magnesiums, Calciums und andere gebildet haben. Diese setzen sich zu den Silikatphasen der Asteroide zusammen. Gleichzeitig kommen sie mit dem nichtoxydierten Teil der metallischen Phase zusammen. Im Ergebnis dieser



Prozesse erhält der Stoff dieser Phasen die Gestalt der Chondren. Gleichzeitig ereignet sich unter der Einwirkung der Gravitationskräfte die Differentiation der Phasen, die infolge ihrer Verdichtung nicht vollständig zum Abschluß kommt. Im Endresultat der weiteren Verdichtung des Stoffes kommt es zur Steigerung der Temperatur im zentralen Teil des Asteroiden, in dem sich das Nichteisen und die zu ihm nächstliegenden Schichten des Eisen-Steinmaterials konzentrieren. Der Eisen-Nickelkern wird dabei geschmolzen und auch die metallische Phase der nahe des Kerns liegenden Schicht kann geschmolzen werden. Die Erwärmung vom Kern entfernterer Schichten zeigt sich kaum hinreichend für die Umkristallisierung der Silikate und das Verschwinden der Chondren. Weiter kommt es zu einer außerordentlich langsamen Abkühlung der Asteroide von der Peripherie her. Sie beginnt in dem Eisen-Nickelkern eine großkristalline Struktur zu bilden — die Widmanstätten'schen Figuren — bei genügendem Nickelgehalt. Diese Struktur kann auch in der metallischen Phase der dünnen Eisensteinschicht, aus der die Pallasite bestehen, entstehen. Aus der folgenden geringen Schicht, der die Chondren entzogen wurden, gehen die Mesosiderite hervor. Während der folgenden Etappen in der thermischen Geschichte der Asteroide fand offensichtlich noch eine Erwärmung von der Peripherie aus statt. Diese Erwärmung führte zum Schmelzen der oberen Schichten des Asteroiden selbst und zur Bildung der Achondrite, die reich an Calcium sind. In tieferen Schichten führte sie nur zum Verschwinden der Chondren und zur Bildung der Achondrite, die arm an Calcium sind. In der noch tiefer liegenden Silikatmasse konnten sich die Chondrite bilden, die Erwärmung führte zu mehr metamorphen Strukturen.

Ein weiterer Vortrag von W. G. Fesenkow, „Über einige gemeinsame Probleme der Meteoritenkunde und Astronomie“, wurde von N. B. Diwari verlesen. Der Vortrag behandelte folgende 3 Probleme:

- I. Die Meteoritenkrater und der Ursprung der Mondkrater.
- II. Asteroide und Meteoriten.
- III. Meteoriten und der Ursprung des Sonnensystems.

Bei der Behandlung des ersten Problems sagte der Vortragende, daß die Mondkrater und Meere immer erklärt wurden entweder durch Meteoritenaufschlag oder als ein Resultat vulkanischer und tektonischer Kräfte. Die Meteoritenhypothese verteidigt gegenwärtig K. B. Baldwin und H. C. Urey und die geologische J. C. Spurr und A. W. Chabakow. Mit der Meteoritenhypothese können die folgenden Fakten nicht in Übereinstimmung gebracht werden: 1. Die Existenz von kuppelförmigen Gebilden auf dem Mond. 2. Das Vorhandensein des eigentlichen Kraters Wargentín, dessen Inneres mit Material angefüllt ist, und der so einen Tafelberg von kreisförmiger Form darstellt. 3. Die polygonalen Formen auf dem Mond, besonders ihre Entwicklung in der Nähe des Nordpols



in der Gegend des kalten Meeres. Sie bilden Sechsecke, bestehend mit vertikalen Wänden. 4. Die ungleichmäßige Verteilung der flachen Krater, die vorzugsweise auf den Wallgebieten der ringförmigen Berge liegen. 5. Die Existenz der vielzähligen Ketten, die von flachen Kratern gebildet werden. 6. Die Tendenz der großen Krater, Zwillinge oder ganze Ketten aus drei und mehr Objekten zu bilden. 7. Die allgemeine Übereinstimmung zwischen der Struktur der Krater und den tektonischen Besonderheiten der Umgebung, dem Verlauf der Bergschluchten u. a. 8. Das Vorhandensein heller Scheine um einzelne kleine Krater, besonders um die auf den Spalten angeordneten. 9. Die Anwesenheit von Kratern auf den Gipfeln der zentralen Gebirge. Alle diese Besonderheiten der Mondgestaltung finden naturgemäß die Erklärung in der Vorstellung von ihrem tektonischen Ursprung. Der Vortragende sagte, daß kein Geologe und nur sehr wenige Astronomen unbedingt die Meteoritenhypothese vertreten.

Über das zweite Problem teilte er mit, daß wir zur Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Asteroide in der Gegenwart nur über elektrothermische Vermessungen ihrer Helligkeit, ihrer Färbung und in manchen Fällen den Grad der Polarisierung ihres Lichtes verfügen. Als Resultat wurde festgestellt, daß die Asteroide in der Mitte ein leicht gelbliches Licht besitzen und sich mehr den Sternen vom Typ  $K_0$  nähern<sup>1)</sup>.

Alle untersuchten Asteroide ändern ihre Helligkeit, wobei die Periode sehr klein ist. Bei der Helligkeitsänderung erkannte man immer eine periodische Veränderung der Farbe. Das spricht für die unregelmäßige Form der Asteroide. Die Messungen zeigen, daß die Reflexionsfähigkeit der großen Asteroide selbst verschieden ist und sie folglich aus Material verschiedener Natur entstanden sein müssen. Die unregelmäßige Form der Asteroide zeigt, daß sie Bruchstücke größerer Körper sind. Aus den Asteroiden gehen die Meteoriten durch allmähliche Zerstückelung hervor und diese selbst sind in riesiger Mehrzahl der Fälle Trümmer noch größerer Körper. Auf jeden Fall können die heutigen Asteroide nicht nur aus dem Zerfall eines Planeten herrühren. Der Prozeß der Herkunft der Asteroide selbst ist noch nicht klar erkannt. Über das dritte Problem sagte der Vortragende, daß der Ursprung des Sonnensystems einen verwickelten Prozeß darstellt, der auf verschiedene Weise in verschiedenen Phasen verläuft. Die großen Planeten sind ein Ergebnis der Gravitationskondensation der gasig-staubigen Wolken, die von ursprünglichen kalten Nebeln nach der Abscheidung der Zentralsonne übrigblieben. Der Ursprung der Planeten vom Typ der Erde war offensichtlich analog, aber der Verlust der ursprünglichen Masse mußte sehr bedeutend sein. Die chemische Zusammensetzung des gebliebenen planetaren Kerns unterscheidet sich bedeutend

<sup>1)</sup> Auch von E. L. Krinow wurden von 40 Steinmeteoriten bei der Untersuchung der spektralen Reflektionsfähigkeit ähnliche Charakteristika gefunden.

von der ursprünglichen Masse, besonders hinsichtlich starken Fehlens der leichten inerten Elemente. Die Erde verliert bedeutende Teile ihrer Masse in Gestalt des Mondes, der als eine sekundäre ähnliche Verdichtung entstanden sein muß. Die Entstehung der Asteroide und der Meteorite war wahrscheinlich bedeutend komplizierter und war in bei weitem höheren Maße an die Differentiation des Gas-Staub-Nebels gebunden. Man darf die übliche Behauptung nicht als sicher ansehen, daß die mittlere Zusammensetzung der Meteoriten in irgendeinem Maße die mittlere Zusammensetzung jener Planeten, wie der Erde, widerspiegelt. Die Struktur der Eisenmeteoriten bezeugt, daß deren Material im Laufe langer Zeiten innerhalb von viel größeren Körpern entsteht. Die Neumannschen Linien zeigen, daß die Entstehung der Meteoriten aus dem ursprünglichen Körper das Ergebnis eines plötzlichen katastrophalen Prozesses sind. Eine besondere Frage ist das Problem der Entstehung der Chondren in Steinmeteoriten, die ohne Zweifel schon beim Zerfall des Planeten anwesend und ein Überbleibsel des ursprünglichen Gas-Staub-Nebels sind. Es ist sehr wahrscheinlich, daß nur die maximalen Alter der Chondrite reale Bedeutung besitzen; sie reichen bis zu 5 Milliarden Jahre, d. h. bis zum Höchstalter des Sonnensystems. Hieraus folgert der Vortragende, daß das Alter der Chondrite gleich dem der Umgebung ist, während man es bisher von dem Moment der Bildung aus ihrem Planeten berechnete.

Es folgte der Vortrag von Prof. E. K. Gerling und L. K. Lewski (Laboratorium für vorkambrische Geologie der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) „Über den Ursprung inerten Gase in Steinmeteoriten“. Der Vortragende untersuchte die inerten Gase Argon, Neon und Helium, die in den Steinmeteoriten eingeschlossen sind. Die Entfernung der Gase wurde durch Erwärmung der Proben bis auf 1150° C in Vakuumöfen durchgeführt. Vorher erhitze man sie zur Entfernung adsorbierter Gase bis 200° C bei dauerndem Abpumpen der sich bildenden Gase. In allen Meteoriten zeigte sich ein großer Gehalt des  $\text{Ar}^{40}$ , und das Verhältnis  $\text{Ar}^{36}$  und  $\text{Ar}^{38}$  zeigte sich, außer bei dem Meteoriten von Staroje Pesyanoe, stark unterschiedlich von dem der Luft wie auch das der Isotopen des Neons. Die Menge des  $\text{He}^3$  beträgt 2—3% von der Gesamtmenge des Heliums in Meteoriten, und das ist ein bedeutend geringerer Prozentsatz, als wie man für Eisenmeteoriten festgestellt hat. Dies erklärt sich aus dem großen Gehalt von radioaktivem Helium in Steinmeteoriten im Gegensatz zu den Eisenmeteoriten und von dem andersartigen Verlust des  $\text{He}^3$  als des  $\text{He}^4$ . Die letzten Versuchsreihen zeigen, daß in den Meteoriten als Resultat der Kernreaktionen der kosmischen Teile mit dem Stoff des Meteoriten nicht nur Helium mit der Masse 3 und 4 abgespalten werden, sondern auch meßbare Anteile des Argons mit der Masse 38 und 36 und alle drei stabile Isotope des Neons. Der Vortragende bemerkte, daß die maximale Akkumulationsgeschwindigkeit des Argons und Neons bei den verschiedenen

Meteoriten unterschiedlich ist. Andererseits zeigt sich bei einigen Meteoriten, die sich im Alter stark unterscheiden, die Produktion kosmischen Neons als ungefähr gleich. Hieraus kann man schließen, daß die Intensität der kosmischen Reaktion sich im Laufe einiger Milliarden Jahre nicht verändert hat. Besonderes Interesse rief der Umstand hervor, daß in dem Chladnit Staroje Pesyanoe nicht nur ein größerer Heliumgehalt gefunden wurde, sondern ein um mehr als zwei Größenordnungen höherer Gehalt an Neon und Argon. Das Heliumalter dieses Meteoriten erwies sich gleich 8—10 Milliarden Jahre, aber das Argonalter nur zu 4,2 Milliarden Jahre. Aber der Meteorit besitzt mehr Anteile an überschüssigem Helium, das nicht aus dem Zerfall der radioaktiven Elemente herrührte. Dieses Helium kann nicht kosmischen Ursprunges sein, weil in ihm kein Helium 3 enthalten ist. Der Meteorit Staroje Pesyanoe unterscheidet sich auch darin, daß die Isotopenzusammensetzung des Neons und Argons in ihm anders ist als in den anderen untersuchten Meteoriten. Daraus mutmaßte der Vortragende, daß diese Isotope, darin eingeschlossen  $\text{Ar}^{40}$ , einen primären Ursprung haben, d. h. sie waren in den Stoff der Meteoriten aus seiner umgebenden Atmosphäre im Moment des Festwerdens eingedrungen.

B. J. Lewin und G. L. Slonimski (Institut der Physik der Erde und Institut der Elementorganischen Verbindungen der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) sprachen über „Fragen des Ursprungs der Chondren“. Die Autoren erwähnten die Schwierigkeiten, zu denen die gewöhnliche Vorstellung, daß Chondren erstarrende Tropfen seien, führt. Sie meinen, daß der Zusammenprall der Körper asteroiden Types in der Entwicklung des meteoritischen Stoffes eine große Rolle spielt. Jedoch kann diese Rolle sich nur in späterem Stadium, aber nicht bei der Bildung der Chondren offenbaren. Die Autoren schlugen eine Hypothese vor, daß die Chondren das Produkt der primären Kondensation der Gase in der protoplanetaren Wolke seien. Bei dem praktisch nicht vorhandenen Druck während des ersten Aktes der Kondensation werden die festen Teilchen aus der gasförmigen Umgebung gebildet. In der protoplanetaren Wolke verläuft die Kondensation der silikatischen Stoffe bei viel niedrigeren Temperaturen als denen der Schmelze. Deshalb sind die Resultate der Experimente von Z. J. Berestnewa und von W. A. Kargin über die Entstehung von kolloidalen Teilchen aus übersättigten Lösungen anwendbar, in denen gezeigt wurde, daß primäre Teilchen kugelförmig seien und durch glasige Substanz charakterisiert werden. Weiterhin werden diese Teilchen kristallisieren mit einer Geschwindigkeit, die von ihren chemischen Eigenschaften und der Temperatur abhängt. Unter den Verhältnissen der protoplanetaren Wolken, wo Hemmungen des Wachstums der Teilchen fast fehlen, ergibt sich ihre Größe als sehr verschieden, was auch bei Chondren beobachtet ist. Die Erforschung der Chondren führt zu der Schluß-



folgerung, daß ihre Kristallisation erst in den Meteoriten geschah. Indem die starke Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur berücksichtigt wird, kann man berechnen, daß bei den Meteoriten, die sich den größten Teil der Zeit bei herabgesetzten Temperaturen befinden, die Kristallisation in gewissen Fällen auf Millionen und Milliarden Jahre erstrecken muß.

In dem folgenden Vortrag „Röntgenographische Untersuchung der Meteorite“ gab Prof. W. J. Mischeew (Leningrader Berginstitut) die Resultate seiner ersten Experimente der Anwendung der röntgenographischen Methode zur Erforschung der mineralogischen Zusammensetzung und Struktur der Minerale der Meteoriten bekannt. Die kristalline Phase des Steinmeteoriten (Achondrit) Novy Urej besteht aus Olivin, Pyroxen (Enstatit) und Nickeleisen. Die Elementarzelle des Olivin ist  $a_0 = 4,752$ ,  $b_0 = 10,279$ ,  $c_0 = 5,996$  KX. Das Mg : Fe-Verhältnis im Olivin des Meteoriten von Nowo Urei ist 3 : 1. Das Ausmaß einer Elementarzelle des Nickeleisens ( $a_0 = 2,863$ ) zeigt, daß das Eisen in diesen Meteoriten ungefähr 4 Atomprozent Nickel enthält. Die hexagonale Zelle des Troilits aus dem Meteoriten Mordvinovka hat die Ausmaße  $a_0 = 5,491$ ,  $c_0 = 11,529$  KX. Die kristalline Phase der Schmelzrinde des Steinmeteoriten Mordvinovka besteht aus Olivin mit dem Mg : Fe-Verhältnis 2 : 1 (Ausmaße der Zelle  $a_0 = 4,796$ ,  $b_0 = 10,279$  und  $c_0 = 6,008$  KX) Magnetit, Pyroxen, Enstatit und kleinen Mengen Eisen. Im Magnetit wird ein Teil des zweiwertigen Eisens ersetzt durch dreiwertiges und seine Zusammensetzung beträgt formelmäßig:

$(\text{Fe}''_{1-x}, \text{Fe}'''_{2/3x}) \text{Fe}'''_2\text{O}_4$ , wobei  $x = 0,25$  ist. Als Resultat zeigt sich das Ausmaß der Zelle vermindert ( $a_0 = 8,357$  an Stelle 8,396 für den gewöhnlichen Magnetit). Ein Hauptmineral des Meteoriten von Staroje Pesyanoe und Bishopville ist der Enstatit. Der Hauptteil der kristallinen Phase des kohligen Meteoriten Mighei besteht aus Mineralen der Chlorit-Serpentin-Reihe. Außer jenen befinden sich hier offensichtlich geringe Olivinmengen. Das kohlige Material dieses Meteoriten ist amorph. Die stoffliche Zusammensetzung des Meteoriten Nikolskoje besteht aus Olivin, Enstatit und Nickeleisen. Die Gitterkonstante des Kamazit beträgt 2,863 KX. Er stimmt mit dem Inhalt von 4 Atomprozent Nickel überein. Das Ausmaß der Olivinzelle  $c = 6,008$  zeigt, daß das Verhältnis des Magnesiums zum Eisen gleich 2 : 1 ist. Moldavite erweisen sich als amorph.

Als letzter auf der ersten Sitzung sprach Prof. Stanjukowitsch und N. J. Tschetinina (Höhere technische Lehranstalt Baumann) „Zur Frage der Meteoritenaufschläge“. Es wurden die Erscheinungen in der unmittelbaren Umgebung eines mit großer Geschwindigkeit aufschlagenden Körpers betrachtet. Nach einer früheren Arbeit von K. P. Stanjukowitsch und W. W. Fedinsky bildet sich bei dem Meteoritenaufschlag auf die Oberfläche des Planeten in dessen Rinde eine gewaltige Stoßwelle, die in bestimmtem Umfang feste Körper völlig



zerstört und sie in stark zusammengepreßte Gase verwandelt. Die Vortragenden berechneten auf theoretischem Wege die Ausbreitung der Stoßwelle im Gebiet von bestimmten Zustandsgleichungen. Die Forschungsergebnisse zeigten, daß die Bedingungen auf der Front der Stoßwelle abhängig sind von der Zeit. Deshalb ist es nötig, die Aufgabe für jedes beliebige Zeitmoment zu lösen. Als Ergebnis nannten die Vortragenden für die Werte für die Geschwindigkeit, Dichte und den Druck bei einer Entfernung vom Zentrum der Explosion im Zeitmoment  $x = 3,89510^{-5}$  sec und für die Energie der Explosion  $E = 12,75 \cdot 10^{16}$  g/cm. Diese Größe der Energie entspricht dem Stoß eines Eisenkörpers mit einem Gewicht von 100 Tonnen mit der Geschwindigkeit von 5 km/sec, oder eines Körpers mit 25 Tonnen Gewicht und einer Geschwindigkeit von 10 km/sec. Die Verteilung der Geschwindigkeit, der Dichte und des Druckes für andere Zeitaugenblicke erhält man durch eine einfache Veränderung des Maßstabes.

E. L. Krinow bemerkte bei dem Vortrag, daß man sich nicht nur auf die theoretische Erforschung der Frage über den Meteoritenstoß beschränken kann. In gegenwärtiger Zeit ist es sehr wichtig, die Resultate der theoretischen Ermittlungen zur Erklärung jener Erscheinungen zu benutzen, die am Niedergangsort des Tungusker und des Sichote-Alin-Meteoriten, aber auch in anderen bekannten Meteoritenkratern beobachtet wurden.

Vorsitzender des zweiten Konferenztages (15. November) war Dr. S. J. Ring. Auf der Vormittagssitzung wurde eine Reihe von Vorträgen über den Fall des Sichote-Alin-Eisenmeteoritenregens und seine stoffliche Zusammensetzung gehalten. Zuerst sprach N. B. Diwari (Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) über „Die Elemente der atmosphärischen Bahn des Sichote-Alin-Meteoriten“.

Der Fall des Meteoriten ereignete sich am 12. Februar 1947 um 0.38 h der Weltzeit. Die Richtung des Fluges des Meteoriten in der Erdatmosphäre:  $h = 43^\circ$ ;  $A = 346^\circ$  von Norden nach Westen. Die Flugbahn des Meteoriten selbst stellt keine gerade Linie dar. Nahe der Erdoberfläche wurde eine Krümmung der Flugbahn beobachtet, so daß der Meteorit nahe der Oberfläche steiler flog als bei dem Eintritt in die Atmosphäre. Der Zenitabstand der Richtung des Fluges ist gleich  $47^\circ$ , aber des Falles  $30^\circ$ . Der lineare Durchmesser des Boliden erreichte  $0,61 \pm 0,01$  km. Dieser Wert ist offensichtlich infolge des Irradiationseffektes etwas vergrößert. Die Helligkeit des Boliden war gleich der Helligkeit der Sonne, so daß besonderer Schattenwurf beobachtet wurde. Augenzeugen, die sich im Zimmer befanden, sahen kurze Zeit den Lichtschein einer sich bewegenden Lichtquelle im Zimmer. Das Licht, das über den Schnee strahlte, war so hell, daß die Augen geblendet wurden. Nach der Aussage der Augenzeugen wurde der Bolid anfangs in Gestalt eines einzelnen feurigen Körpers beobachtet. Später bemerkten sie

die Zerstückelung des Boliden in einzelne Teile. Die Höhe der Zerstückelung zeigte sich bei 6 km. Die Dauer des Fluges des Meteoriten im Durchschnitt betrug 3 Sekunden. Nach dem Flug des Boliden blieb eine gewaltige dunkle Rauchspur, in der wirbelige Bewegungen beobachtet wurden, zurück. Ihre Form erinnerte an eine gewaltige Kumuluswolke. Der obere Teil der Spur befand sich in einer Höhe von  $33 \pm 9$  km, der untere in einer Höhe von  $4,4 \pm 0,8$  km. Die lineare Breite der Spur erreichte  $1,0 \pm 0,4$  km, das Volumen war gleich  $26 \pm 2,9$  km<sup>3</sup>. Die Rauchspur beobachtete man einige Stunden, sie verschwand erst am Abend. Sie zeigte eine merkliche Verschiebung nach Südosten, wobei sie nach einiger Zeit eine typische Zickzackform annahm. Der Fall des Meteoriten wurde von gewaltigen Fallerscheinungen begleitet. Es wurde festgestellt, daß die Zone der Hörbarkeit sich über einen Radius von etwa 120 km erstreckte. In unmittelbarer Nähe des Niedergangsortes des Meteoriten wurden besonders laute Schallerscheinungen bemerkt. In den besonders kräftigen Stößen vermischten sich die Laute zu einem ununterbrochenen Donnern. Eine Reihe Augenzeugen meinte, daß sie gleichzeitig mit dem Flug des Meteoriten ein Geräusch hörten, das an das Geräusch eines fliegenden Vogels, das Brummen eines Flugzeuges, an Zischen und Pfeifen usw. erinnere. Bei dem Fall des Meteoriten wurden keine seismologischen Erscheinungen beobachtet. Jedoch an einigen Stellen, nahe dem Aufschlagsort, machten sich Bodenerschütterungen bemerkbar. Die Wirkung der Luftstoßwelle wurde in einer Entfernung von 20—30 km vom Fallort bemerkt. Es zeigte sich darin, daß von den Dächern der Häuser der Schnee herunterfiel, aus den Öfen der Ruß herausflog und in einem Falle ein Fenster aus dem Rahmen fiel.

Als Zweiter sprach E. L. Krinow (Wissenschaftlicher Sekretär des Meteoritenkomitees der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) über „die Lage des Niederganges des Eisenmeteoritenregens von Sichote-Alin“<sup>1)</sup>.

Anschließend sprach M. J. Djakonowa (Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) über „Die chemische Zusammensetzung des Eisenmeteoriten von Sichote-Alin“.

Die Vortragende führte aus, daß das Vorhandensein einer großen Zahl Exemplare des Meteoritenregens von verschiedenem Gewicht in den Grenzen von 1 g bis fast 2 Tonnen es unmöglich machte, eine mittlere Auswahl der Proben zu treffen sowie eine vollkommen zutreffende mittlere Zusammensetzung der Körper anzugeben. Nur unter der Annahme einer gleichartigen Zusammensetzung und relativ gleichmäßigen Verteilung der eingeschlossenen verschiedenen Minerale in dem Probenmaterial kann die Aufgabe der Bestimmung der mittleren Zusammensetzung gelöst werden und auf den Nickelgehalt in den Durchschnittsproben des Nückeleisens geschlossen werden, die von verschiedenen

<sup>1)</sup> Vgl. dazu E. L. Krinow, „Der Eisenmeteoritenregen von Sichote-Alin“. Chemie der Erde 18, Heft 1 u. 2, S. 56—88 (1956).

Einzelexemplaren ohne Rücksicht auf ihre Masse genommen wurden. Zu diesem Zwecke wurden 7 Einzelexemplare, jedes mit einem Gewicht von einigen Zehnern kg, zersägt, jedes in einige Teile. Man erhält so eine Mischung von Metallstaub von jedem Exemplar. Dieses Gemisch wurde vermengt und wieder unterteilt bis zu dem Gewicht der Probe, die zur Durchführung der Analyse notwendig ist. Die Proben wurden von Troilit mit Hilfe von Magneten gesäubert. Der Grad der Verunreinigungen mit Schreibersit wurde durch die Menge des Phosphors bestimmt, nach dem Abzug des Phosphors, der sich in der Nickeleisen-Schmelze löst und sich als Rhabdit ausscheidet. Dieser Phosphor macht 0,28% aus (das Mittel aus den Analysen von 5 Proben). Nach der Bestimmung der Menge des Schreibersits und nach der Berechnung seines mittleren Nickelgehaltes von 14,80% (Mittel aus der Analyse von 27 Einschlüssen) wurde eine Korrektur für den Nickelgehalt in den Proben angebracht. Der mittlere Nickelgehalt für 7 untersuchte Proben war 6,15%. Für die Bestimmung der Bruttozusammensetzung des Nickeleisens wurden Metallstaubmischungen von 5 Mustern verwendet. Diese Mischungen wurden sorgfältig vermischt und es wurden von jedem Gemisch Proben von etwa 35 g ausgewählt. Die erhaltenen Proben wurden wieder vermischt und aus dieser Mischung wurde das endgültige Ausgangsmaterial für die Analyse genommen. Vor der Analyse wurde es von Beimischungen des Troilits und Schreibersit gereinigt. Die Ausgangssubstanz von 20,2746 g wurde in einer Mischung von Salz und Salpetersäure aufgelöst und die Elemente in aliquoten Teilen festgestellt. Das spezifische Gewicht (Pyknometermethode) ist 7,76. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Nickeleisens (in Gewichtsprozenten): Fe = 93,32; Ni = 6,00; Co = 0,47; Cu = 0,03; P = 0,28; S = 0,00; in Summa = 100,00. Die Bruttozusammensetzung aller 5 Einzelexemplare, die in diesem Material bestimmt wurde, ist folgende (in Gewichtsprozenten): Fe = 93,29; Ni = 5,94; Co = 0,38; Cu = 0,03; P = 0,46; S = 0,28; in Summa = 100,38. Das spezifische Gewicht der Meteoriten ist gleich 7,78. Der Nickelgehalt des Kamazits, der einen besonders großen Teil der Meteoriten ausmacht, ist gleich 5,93%. Die Zusammensetzung des Troilits ist gleich Fe = 62,46; Cu = 0,05; S = 34,65; Cr = 1,06, in Summa = 98,22. Das spezifische Gewicht gleich 4,53. Die Bruttozusammensetzung des Schreibersits: Fe = 69,76; Ni = 14,81; Co = 0,15; P = 15,23, in Summa 99,95. Das spezifische Gewicht gleich 7,2. Die Zusammensetzung des Chromits ist folgende: Fe = 12,38; Cr = 48,74; Mg = 7,16, in Summa 68,28; als Oxyde: FeO = 15,91%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 71,23%, MgO = 11,87%, in Summa 99,01%. Das spezifische Gewicht gleich 4,65.

Weiter sprach L. G. Kwascha (Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) über „Die mineralogische Zusammensetzung und Struktur des Eisenmeteoriten von Sichote Alin“. Für die Untersuchungen wurden unverletzte Einzelexemplare benutzt, weiter große



Teile, die von Einzelexemplaren abgeschnitten worden waren, und schließlich flache Splitter. Die großen Einzelexemplare wurden in Platten zersägt. Die Hauptminerale der Meteoriten sind: Nickeleisen als Kamazit, Taenit und Plessit. Kamazit bildet 98% und besteht aus großen Balken oder Platten mit einer Länge bis zu 10 cm. Diese bilden gewöhnlich Pakete, die gesetzmäßig geordnet sind. Auch Zwillinge mit orientiertem Schimmer treten auf. Einschlüsse von Rhabdit und von fleckigen und verzweigten Stellen sind reichlich. Der mittlere Nickelgehalt des Kamazits ist etwa 6,1%. Taenit begegnet man in sehr vielfältiger Form, aber immer als dünne, fadenähnliche Streifen, mit einer Länge von 7—10 mm. Nach einer vorläufigen Bestimmung enthält der Taenit, etwas mit Kamazit verunreinigt, nicht mehr als 20% Nickel. Plessit wird gewöhnlich durch eine mikroperthitische Abart dargestellt. Die mineralogischen Beimengungen liegen als Schreibersit und Rhabdit, Troilit und Chromit vor. Der Schreibersit wird in großen, oft hieroglyphenförmigen Körnern gefunden, in Körnern von unregelmäßigen Formen zwischen den Balken des Kamazits und in Form von Rändern um den Troilit. Die Form und Verteilung des Rhabdits entspricht seiner Natur als Entmischungsprodukt aus dem Kamazit-Phosphid-Mischkristall. Den Troilit findet man gewöhnlich nicht nur in rundlichen Knollen mit einem Durchmesser von 3 cm und mehr, in denen jedoch stellenweise polygonale Umriss beobachtet werden, sondern auch in der Form flacher Linsen und hieroglyphenförmiger Körner. Als ständige Beimischung in dem Troilit wurde Chromit festgestellt, aber es wurden außerdem anisotrope Mineralien gefunden. Chromit wurde auch in Form einer großen Knolle mit einem Durchmesser von etwa  $8 \times 5$  cm in dem großen Einzelexemplar von 1745 kg entdeckt. Die erwähnten anisotropen Minerale erwiesen sich als Hämatit, in dem ein Teil des dreiwertigen Eisens ersetzt wird durch Chrom. Die mineralogische Zusammensetzung der Meteoriten ist folgende (in Gewichtsprozenten): Nickeleisen (Kamazit, Taenit, Plessit) = 98,34; Schreibersit = 1,36; Troilit und Chromit = 0,30. Die Struktur der Meteoriten wird durch Anordnung der Balken des Kamazits unter den Winkeln  $60^\circ$ ,  $109^\circ$  usw. charakterisiert, die mit der der Oktaedrite übereinstimmt. Die oktaedritische Anordnung und die Größe der Balken des Kamazits, aber auch die Anwesenheit des Taenits und Plessits legt die Struktur der Meteoriten als eine sehr grobe Abart der Oktaedrite fest. Seinem Nickelgehalt nach nimmt er eine Mittelstellung unter allen bekannten 22 sehr groblamellierten Oktaedriten ein. Man muß jedoch betonen, daß die Feststellung der Struktur solcher grobkörniger Aggregate, wie sie im Meteoriten von Sichote-Alin auftreten, nur bei der Untersuchung großer Stücke möglich ist. In den Splintern beobachtete man außer den äußerlichen Deformationen starke Deformationen der Neumannschen Linien und der plessitischen Felder.



Nach dem Vortrag von L. G. Kwascha wurde der zweiteilige Tonfilm „Der Meteorit von Sichote Alin“ gezeigt. Dieser Film wurde im Jahre 1956 vom Zentralen Dokumentarfilmstudio des Ministeriums für Kultur der UdSSR gedreht. Er wurde hergestellt aus den dokumentarischen Filmaufnahmen der Expeditionen des Komitees für Meteoritenkunde in den Jahren 1947—1950. Das Drehbuch des Films wurde von E. L. Krinow, S. S. Fonton und A. A. Jawnel verfaßt, Regisseur war J. Z. Gradow und Hauptberater W. G. Fesenkow.

Danach sprach W. D. Kolomenski (Leningrader Berginstitut) und J. A. Judin (Geologisches Museum von Swerdlowsk) über „Die mineralogische Zusammensetzung und Struktur der Schmelzrinde und des meteoritischen und meteorischen Staubes des Eisenmeteoriten von Sichote-Alin“.

Weiterhin hörte man den Vortrag von Prof. E. S. Burkser und K. N. Alekseewa (Institut der Geologie der Akad. d. Wiss. d. ukrainischen SSR) über „Die physikalischen Eigenschaften der Steinmeteoriten“. Von den Vortragenden wurden folgende physikalischen Eigenschaften festgestellt: Spezifisches Gewicht, Wärmekapazität, Temperatur der Schmelze, Porosität, magnetische Eigenschaften, elektrische Leitfähigkeit und elastische Eigenschaften. Parallel dazu gingen die Untersuchungen der Eigenschaften einiger basischer und ultrabasischer Gesteine, die den Meteoriten in ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung nahestehen. Das spezifische Gewicht wurde mit dem Pyknometer für 8 Meteoriten bestimmt. Die Ergebnisse erlaubten zu schließen, daß das spezifische Gewicht der Steinmeteoriten höher als das der irdischen Gesteine ist, wobei direkte Abhängigkeit zwischen den Größen des spezifischen Gewichts und dem Gehalt an erzhaltigen Mineralien in den Meteoriten nicht beobachtet wurde. Offensichtlich spielt die Struktur der Meteoriten, der Grad ihrer Umkristallisation und besonders der Anteil an Chondren eine große Rolle. So ist das spezifische Gewicht des Achondrits Staroje Pesyanoe bedeutend niedriger als das spezifische Gewicht der Chondrite. Für die Bestimmung der Wärmekapazität verwendete man die Methode eines Eiskalorimeters, das genügend genau und relativ einfach war. Es zeigte sich, daß die Wärmekapazität der Steinmeteoriten niedriger als die der kristallinen irdischen Gesteine ist: für Meteorite = 0,182 cal., für kristalline Gesteine der Erde = 0,211 cal. Die Wärmekapazität der untersuchten Meteoriten veränderte sich in Grenzen von 0,164 bis 0,240 cal., was auf die Verschiedenheiten in der chemischen Zusammensetzung der Meteoriten zurückgeführt wird. Eine große Rolle spielt dabei offensichtlich das nickelhaltige Eisen. Die Untersuchung der Temperatur der Schmelze von 7 Mustern des Steinmeteoriten Elenovka zeigte, daß die Meteoritenmasse bei  $T = 1180^{\circ}\text{C}$  zu schmelzen beginnt. Dabei war bemerkenswert, daß das zwischenchondrische Material bei etwas höheren Temperaturen zu schmelzen begann als das Material

der Chondren. Die Untersuchung der Makro- und Mikroporosität wurde bei 6 Mustern vorgenommen. Die Messungen der allgemeinen Porosität wurde durchgeführt mit der Methode des Einpressens von Quecksilber. Die Bestimmung der scheinbaren Dichte wurde mit Hilfe von Spezialapparaten (Herbst) durchgeführt, die erheblich von A. J. Rastrenenko vervollständigt wurden. Die Mikroporosität wurde durch Wiegen der absorbierten Benzolgasmenge bestimmt. Die Makroporosität berechnete man als die Differenz der allgemeinen Porosität und Mikroporosität. Die Untersuchungen erlaubten, folgenden Schluß zu ziehen: Die allgemeine Porosität der Steinmeteoriten ist ungefähr 2,5 mal größer als die allgemeine Porosität ultrabasischer Gesteine, die den Meteoriten chemischer und mineralogischer Zusammensetzung ähnlich sind. In irdischen Gesteinen ist der Wert der Makro- und Mikroporosität zirka gleich. Unter den Steinmeteoriten herrscht die Makroporosität vor. Die allgemeine Porosität bewegt sich von 6,7% (Krymka-Meteorit) bis 18,20% (Saratov-Meteorit). Die nicht-umkristallisierten Meteoriten haben sowohl die größte als auch die kleinste Porosität. In den Meteoriten mit dichter Struktur ist die Makroporosität geringer als die Mikroporosität. Die allgemeine Porosität einiger untersuchter Achondrite zeigte dieselbe Größe wie die der porösen Chondrite. Die Makroporosität überwiegt in Achondriten stark die Mikroporosität (82,0%). Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften ergab, daß die magnetische Suszeptibilität der Steinmeteoriten etwas höher ist als bei den ultrabasischen Gesteinen. Ihre Größe hängt vornehmlich von dem Gehalt an erzhaltigen Mineralen in den Meteoriten ab, jedoch wurde eine direkte Proportionalität zwischen diesen Größen nicht beobachtet. Die Größe der magnetischen Remanenz verschiedener Steinmeteoriten betrug  $400 \cdot 10^{-6}$  bis  $730 \cdot 10^{-6}$ . Die magnetische Remanenz der Steinmeteoriten machte ungefähr ein Drittel des Induktionsmagnetismus aus. Die elektrische Leitfähigkeit wurde an 5 Beispielen geprüft. Die Messungen des elektrischen Widerstandes wurde nach der Methode der vierpoligen Aufstellung und der Methode des Schutzringes durchgeführt. Der Widerstand der Steinmeteoriten ist zirka 2—3 Größenordnungen niedriger als der Widerstand ultrabasischer Gesteine. Er hängt von dem Gehalt an Erzkomponenten ab. Die elastischen Eigenschaften, die eine Funktion der Textur, der Struktur, der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung sind, wurden auf dem Wege der Bestimmung der Laufzeitgeschwindigkeit der Longitudinalwellen und der Elastizitätskoeffizienten an 9 Proben bestimmt. Die erste Größe erhielt man durch das Impulstonseismoskop, die anderen Größen mit dem Skleroskop Tarchaw. Die Steinmeteoriten haben weniger elastische Teile als die kristallinen Gesteine. Zum Unterschied von den Gesteinen, bei denen das spezifische Gewicht in starkem Maße von der Dichte und der Porosität abhängt, hängt das spezifische Gewicht der Meteoriten in starker Weise von der mineralogischen Zusammensetzung

ab. Dies kann man dadurch erklären, daß sich die Meteoriten im Felde kleiner Schwere bilden. Die verschiedenen Größen der allgemeinen Porosität in verschiedenen Meteoriten erlaubt es anzunehmen, daß sich die Masse der verschiedenen Meteoriten unter verschiedenen thermodynamischen und physikochemischen Bedingungen bildeten. Die Werte über die elastischen Eigenschaften der Gesteine und Meteoriten bestätigen die Vermutung, daß die Meteoriten Bruchstücke von Körpern des Sonnensystems sind, die sich auf dem Wege der Agglomeration von feinen Teilchen bildeten. Der Grad der Umkristallisation und der Verdichtung der Masse dieser Körper war niedriger als der der Gesteine der Erde. Die Untersuchung der magnetischen Remanenz der Meteorite führt zu der Annahme, daß die magnetischen Eigenschaften nur erworben sein konnten, indem sie Teile großer Asteroide gewesen sind.

J. A. Judin (Swerdlowsker Geol. Museum) berichtete über opake Minerale der Steinmeteoriten. Das nickelhaltige Eisen der Steinmeteoriten ist von der Struktur analoger nickelhaltiger Eisen in Eisenmeteoriten, die aus Taenit und Kamazit besteht, wobei Kamazit überwiegt. In schwarzen Bereichen, den Adern und in der inneren Zone der Schmelzrinde der Steinmeteoriten bilden nickelhaltiges Eisen und Troilit Emulsionsstrukturen, Geäder und winzige Körnchen. Analoge Strukturen besitzt in Steinmeteoriten auch der Troilit. Das nickelfreie Eisen, das der Vortragende in den Meteoriten von Sevrukovo fand, bildet sich durch Zersetzung des Troilits. Das Fehlen von Nickel in diesem Eisen wurde durch die Mikroanalyse festgestellt. Gediegenes Kupfer wurde in einer Reihe von Meteoriten in Form von kleinen Körnern von der Größe von 1—2 Mikron und kleiner gefunden. Sie waren in gediegenem Eisen eingeschlossen. Das Vorkommen des Jozits in dem Meteoriten Sevrukovo wurde durch minerographische und röntgenographische Untersuchungen bestätigt. Beim Troilit überwiegen xenomorphe Körner. In den unveränderten Chondriten wurden Chondren aus Troilit beobachtet. Manchmal trat er auch in Form von dünnen Plättchen mit einer Größe von 2—5 Mikron auf. Sie waren in Nickeleisen eingeschlossen. Chondren, die aus Nickeleisen bestehen, begegnet man in großem Maßstab in den unveränderten Chondriten, aber bisweilen auch in Achondriten. In dem unveränderten Chondrit Kainsaz zeigt sich fast alles Nickeleisen, aber auch andere undurchsichtige Minerale in Form von Chondren. Ilmenit wurde in Meteoriten gefunden und seine Struktur war dem irdischen Ilmenit analog. Eine Zunahme des Gehaltes an Ilmenit auf 0,4—0,5% wurde in feldspathaltigem Achondrit beobachtet. Bei der Untersuchung der Schmelzrinde der Steinmeteoriten in ihrer äußeren Zone wurden kleinste undurchsichtige Körner in der Größe von 1—2 Mikron festgestellt. Zuerst wurden sie für Magnesiomagnetit gehalten. Später bei der röntgenographischen Untersuchung dieser Körner zeigten sie, daß sie offensichtlich aus



oxymagnetischen Mineralen bestehen. In dem oxydierten Meteoriten von Erofeevka wurden Limonit und Goethit bemerkt.

L. G. Kwascha (Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) berichtete von petrographischen Untersuchungen des Steintmeteoriten von Nikolskoje. Dieser fiel am 6. März 1954 ungefähr um 18.30 Uhr Moskauer Zeit in dem Dorfe Nikolskoje des Solnetschnogorskischen Kreis des Moskauer Gebietes (38 km von Moskau in nordwestlicher Richtung,  $56^{\circ}$  N,  $37,2^{\circ}$  O). Es wurden 9 Bruchstücke von ein und demselben Exemplar gefunden, das in der Atmosphäre zertrümmert wurde, aber erst nach dem Hemmungspunkt. Die Bruchstücke waren auf eine Fläche mit einem Radius von 2 km verstreut. Das Gesamtgewicht aller gesammelten Trümmer betrug 5234,0 g. Der Meteorit erwies sich als so brüchig, daß bei dem Einsammeln der Bruchstücke auf dem Fundplatz unzählige winzige Partikel gesammelt wurden und sogar einzelne Chondren, die aus den Bruchstücken herausgebröckelt waren. Auf den Bruchstellen frischer Proben konnte man hellgrau und weißlich gefärbte und körnige Teile feststellen. In der hellgrauen Masse waren verschiedentlich dunklere, aber auch manchmal weißliche Chondren und winzige Körnchen von silberglänzendem Eisen und auch von Troilit zu sehen. Stellenweise fand man auch sehr feine „mehlige“ blaugraue, fast weiße Massen, in die die Chondren eingeschlossen waren. Viele Teile des Meteoriten waren von uneinheitlicherem Bau. Bei ihnen findet man inmitten körniger Struktur feinkörnige Teilchen von unregelmäßiger, oft von verzweigter Form und aschgrauer oder fast schwarzer Farbe. Die Schmelzrinde löste sich leicht von der Masse. Auf der Rinde sieht man teils striemige, teils schlackige oder andere Strukturen. Es wurden 3 große Chondren gefunden mit einem Gesamtgewicht von 5,6 g. Das erste hatte einen Durchmesser von  $16 \times 12,8$  mm und ein Gewicht von 1,6 g. Das zweite hatte  $14 \times 8 \times 6$  mm und das dritte, das nahezu in zwei Hälften zerfallen war,  $15 \times 15 \times 8$  mm. Der Reichtum an Chondren ist ein hauptsächlichster Zug des Meteoriten von Nikolskoje. Der Durchmesser der Chondren bewegt sich von 0,1 bis mehr als 3 mm. Vorherrschend sind Chondren von 0,8—0,6, 0,4 und mehr als 1 mm. Die Mehrzahl der Chondren hat sphärische Form, mitunter begegnet man auch elliptischer oder birnenförmiger. Die Oberfläche der Chondren ist gewöhnlich rau, ihr spezifisches Gewicht bei Durchmesser von mehr als 2 mm ist 3,33, bei weniger als 2 mm 3,37. Das Gewichtsverhältnis der Chondren und der sie zementierenden Masse war 4:1. Die zementierende Masse, von der 6,6% aus Eisen und Troilit bestanden, nahm ungefähr 11—14% Rauminhalt ein. Hieraus ergibt sich in Gewichtsprozenten die zementierende Masse zu 18—20%. Die Struktur der Chondren erwies sich als verschieden: mikroporphyrisch  $> 50\%$ , exzentrisch-radial-strahlig  $\sim 25\%$ , einfache und kompliziert gitterförmige  $\sim 10\%$ . Die übrigen fielen auf polykristalline, monokristalline und mikrolithi-



sche Chondren. Erscheinungen der Umkristallisation in Form von Verlust der Konturen der Chondren machen sich bemerkbar. Die zementierende Masse liegt gewöhnlich als poröses Aggregat aus undurchsichtigen Mineralen und trübem Staub der Silikate vor. Die Anzahl der Mikroporen macht zirka 3—5% des Rauminhalts aus. Das spez. Gewicht der Hauptmasse der Meteoriten beträgt 3,65, das der schwarzen Teile 3,72. Nickelhaltiges Eisen und Troilit in Form von Körnern verschiedenen Durchmessers und unregelmäßiger Form ist sehr ungleichmäßig verteilt. In Form von geringfügigen Beimischungen begegnet man kleinen Chromitkörnchen. Die Dicke der Schmelzrinde beträgt 1—2 mm. Die äußere Zone mit der Dicke von zirka 0,4—0,5 mm besteht aus einem schwarzen, stark porösen Glas, das reichlich von dünnem dendritischem Magnetit durchsetzt ist. Die andere Zone besteht aus stark rissigen Silikaten. Nach diesen Untersuchungen stellt der Steinmeteorit von Nikolskoje einen chondrenreichen Bronzit-Olivin-Chondrit, wenig verändert durch Umkristallisation, dar. Nach dem Verhältnis des silikatischen Teils zu dem des Eisens (auch Troilits) nimmt er unter den Chondriten eine mittlere Stellung ein. Die Veränderungen innerhalb der Chondren, die sich in starkem Maße in der Kristallisation der Glassubstanz, der Vergrößerung der Mineralkörner und teilweise in dem Wachstum der Chondren äußern, und die Veränderung der Zwischenmasse kann man mit den Erscheinungen des Zusammenbackens und der Kristallisation vergleichen, die in zusammengeklebten vulkanischen Tuffen der Erde beobachtet werden. Mit Hilfe der Auszählung der Minerale in polierten Dünnschliffen wurde folgende mineralogische Zusammensetzung des Meteoriten festgestellt (Vol.-%): Olivin 76,12; rombischer Pyroxen 17,2; Nickeleisen 4,41; Troilit 2,21; Chromit 0,06. Hieraus ergibt sich folgender mittlerer Gehalt in Gewichts-%: Olivin 70,8; Bronzit 16,0; Nickeleisen 9,7; Troilit 3,4; Chromit 0,1. Der Anteil der Oxyde ist ungefähr (in Gewichts-%)  $\text{SiO}_2 = 41,5$ ;  $\text{FeO} = 22,5$ ;  $\text{MgO} = 36,0$ .

In dem Vortrag „Der Steinmeteoritenregen von Krymka“ führte R. L. Dreisin (Astronomisches Observatorium der Staatlichen Universität Odessa) die Endergebnisse der zehnjährigen Arbeiten über die Untersuchungen des Falles und des Aufsammlens des Meteoritenregens vor. Er ging am 21. Januar 1946 um 19 Uhr Moskauer Zeit auf dem Territorium des Perwomaiskischen Kreises des Odessaer Gebietes (nahe dem Dorf Krymka) nieder. In zehnjähriger Arbeit wurden 78 Einzelexemplare gesammelt, mit einem Gesamtgewicht von etwa 50 kg. Die Untersuchung der morphologischen Besonderheiten der Einzel-exemplare zeigte, daß letztere in 3 Kategorien zerfallen. Die erste Kategorie umfaßt die Exemplare, die nur Primärflächen, die zweite, die nur Sekundärflächen besitzen. Die dritte Zwischenkategorie umfaßt alle Exemplare, die sowohl Primär- wie auch Sekundärflächen haben. Man kann annehmen, daß sich die erste Kategorie bei der

ersten Zertrümmerung in großer Höhe bildete, die zweite und dritte bei weiterer Zertrümmerung in geringerer Höhe bei bereits verminderter Geschwindigkeit. Die Gegenüberstellung der Exemplare der verschiedenen Kategorien mit ihrer Anordnung innerhalb der Streuellipse zeigt, daß die Exemplare der ersten Kategorie in einer Ellipse mit großem Flächeninhalt verteilt wurden, aber die Exemplare der zweiten und dritten Kategorie mit einer zweiten inneren Ellipse mit kleinerem Flächeninhalt, was vollkommen die Vermutung über die wiederholte Zertrümmerung des meteoritischen Körpers bestätigt. Ungefähr 30 kleine Einzelexemplare wurden entdeckt. Diese Exemplare fand man nicht im rückwärtigen Teil der Ellipse, sondern in ihrem seitlichen (westlichen) Teil. Sie fanden sich auf der Oberfläche jedoch nur, wo die Streuellipse sich über sandige Dünen erstreckte. Diese kleinen Exemplare sind wahrscheinlich gleichmäßig in großer Zahl auf die ganze Streuellipse gefallen, konnten aber nur auf dem hellen Sandboden gefunden werden.

A. W. Borisow (Omsker Kommission für Meteoritenkunde) sprach über den „Niedergang kosmischen Staubes in Omsk“. Am 3. September 1956 wurde in Omsk kosmischer Staub bemerkt. Von den Mitarbeitern der Naturforscherstation Juni wurde entdeckt, daß alle Blumen und Blätter auf den Bäumen reichlich mit mehligem Staub von aschfahler grauer Farbe bedeckt waren. Später wurde festgestellt, daß der Staub in der Nacht vom 2. zum 3. September niedergefallen war, wobei er in verschiedenen Punkten der Stadt beobachtet wurde. Die ungefähre Berechnung ergab, daß auf einen Quadratmeter bis zu 1000 mg Staub fielen. Die Untersuchungen zeigten, daß der Staub aus 3 Abarten besteht. I. die nichtmagnetische: weiße und graue, durchsichtige und undurchsichtige Kügelchen mit glänzender Oberfläche und sphäroidalen Bildungen mit einem Durchmesser von 0,075—0,5 mm. II. die magnetische: undurchsichtige schwarze Körnchen mit glänzender unebener Oberfläche und sphärischen Bildungen mit einem Durchmesser von 0,05—0,001 mm. III. magnetische: eckige Bruchstücke von dunkelbrauner und schwarzer Farbe mit dem Durchmesser von 0,1—0,05 mm. Eisen und Nickel konnten nachgewiesen werden.

Vorsitzender des dritten Konferenztages (16. November) war Dr. M. A. Rotko.

Auf der Vormittagssitzung trug N. Boneff (Bulgarische Akad. d. Wiss.) „Über die Meteoritenhypothese des Ursprungs der Mondkrater“ vor. Er teilte mit, daß die Wahrscheinlichkeitstheorie zur Lösung der Fragen angewendet wurde: Können die Mondkrater durch den Fall von Meteoriten entstanden sein? Die östliche Halbkugel des Mondes, die vorwärts bei der Bewegung um die Erde gerichtet ist, wäre einem großen Bombardement von Meteoriten ausgesetzt. Daraus würde folgen, daß ein systematischer Einfluß in der Verteilung der Mondkrater zu erwarten ist. Das letzte Viertel des

Mondes, das übereinstimmt mit der östlichen Halbkugel, muß sich uns mehr mit Kratern bedeckt zeigen, wenn diese durch den Fall von Meteoriten entstehen würden. Jedoch hat die Untersuchung gezeigt, daß jenes Vorherrschen der Krater auf dieser Mondseite nicht beobachtet wurde. Folglich muß die Meteoritenhypothese der Bildung der Mondkrater aufgegeben werden.

Anschließend hörte man den Vortrag von P. J. Suschizki (Geol. Museum der Akad. d. Wiss. d. ukrainischen SSR) „Über den Fall des Steinmeteoriten von Svonkovoje“. Der Meteorit fiel am 2. September 1955 um 15 Uhr und 45 Minuten ( $\pm 5$  Minuten) nach Moskauer Zeit 40 km von Kiew in südwestlicher Richtung ( $N = 50^{\circ} 20'$ ;  $O = 30^{\circ} 6'$ ) in dem Dorf Svonkovoje. Ein Exemplar mit dem Gewicht von 1272 g wurde in einem Gemüsegarten, 250 m vom letzten Haus des Dorfes, gefunden. Ein zweites Exemplar mit einem Gewicht von 1296 g wurde ungefähr 4 km von dem ersten entfernt nach West gefunden. Keinerlei Lichterscheinungen wurden während des Falles des Meteoriten beobachtet, wahrscheinlich infolge des hellen Sonnenlichtes. Jedoch waren Schallerscheinungen zu hören. Augenzeugen beobachteten auch den Fall des Meteoriten selbst, der von pfeifenden Lauten und Schlägen bei dem Bodenaufschlagen begleitet wurde.

A. Aaloe (Institut für Geologie der Akad. d. Wiss. d. Esthnischen SSR) sprach über „Neue Untersuchungen über den Meteoritenkrater auf der Insel Saarema der Esthnischen SSR“. Im Jahre 1955 wurden von E. Pobula innerhalb des Kraters Nr. 3 magnetometrische Untersuchungen und im Krater Nr. 5 teilweise Ausgrabungen unter der Führung der Vortragenden und von L. Sarwo durchgeführt. Krater Nr. 5 ist der kleinste des Kraterfeldes. Er besitzt eine flache becherförmige Form und seine größte Tiefe ist 0,9 m: im Grundriß hat er unregelmäßige ovale Form mit einer langen Achse von 13 m, die nord-südlich orientiert ist. Die kleine Achse ist 11,5 m. Stellenweise kann man Reste eines korrodierten Walles beobachten mit maximaler Höhe von 0,35 m. Die Ausgrabungen zeigten, daß der Krater in eine Moräne, deren Mächtigkeit größer als 1,2 m ist, und in den liegenden Dolomit eingetieft ist. Die Tiefe des Kraters liegt bei 2,7—3,0 m. Im westlichen Teil des ursprünglichen Kraterbodens entdeckte man trichterförmige Vertiefungen von 22 cm und einem Durchmesser von  $60 \times 52$  cm. Sie werden als ein Resultat des mechanischen Stoßes des Meteoriten angesehen. Das den Krater ausfüllende Material bildete eine chaotische Anhäufung von unregelmäßigen Trümmern des Dolomits mit scharfen Rändern und häufig auch Rissen. In diesem Material wurden oft Splitter und sogar unversehrte Muscheln von Landmollusken und einzelne Stücke Holzkohle gefunden. Mit Hilfe eines Magneten wurden aus dem Material 450 g Bruchstücke des Eisenmeteoriten gesammelt, jedes einzelne mit einem Durchmesser von mehr als 1 mm. Der überwiegende Teil der Splitter hat einen Durchmesser von weniger als 5 mm. Nur



51 Splitter besitzen ein Gewicht von je mehr als 1 g, und 6 Splitter haben ein Einzelgewicht von mehr als 5 g. Der größte Splitter wiegt 8,62 g. Die Splitter besitzen unregelmäßige Form mit rauher Oberfläche und oft auch mit scharfen Kanten. Sie sind stark verwittert, oft von Spalten durchzogen und leicht zerbrechlich. In der Umgebung des Kraters wurden 8 kleine Schürfungen angelegt. Die Anzahl der in ihnen gesammelten meteoritischen Splitter zeigt, daß sich das durch die Explosion herausgeworfene meteoritische Material in besonders westlicher und südwestlicher Richtung verteilt hat. In den Schürfungen wurden unzählige magnetische Kügelchen gefunden mit einem Durchmesser von 0,15—6,4 mm. Ein Teil dieser Kügelchen stellt womöglich selbst Teilchen des zerstäubten Meteoriten dar. Jedoch ist es möglich, daß sich die größten Körnchen aus Metallspritzern bei der Explosion gebildet haben. Die magnetische Aufnahme zeigte um Krater Nr. 3, daß in ihm keine größeren Massen des meteoritischen Stoffes vorhanden sind. Es wurden nur winzige Anomalitäten beobachtet, die durch kleine meteoritische Splitter hervorgerufen werden, mit einem Gewicht von mehr als 20 g. Von den Funden der Muscheln kann man schließen, daß die Gruppe der Meteoritenkrater Kaali ungefähr vor 4000—5000 Jahren gebildet wurden.

E. L. Krinow betonte, daß es notwendig ist, mit derselben sorgfältigen und vollständigen Weise alles gesammelte wissenschaftliche Material zu bearbeiten.

I. T. Sotkin (Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) teilte in seinem Vortrag „Popularisierung der Meteoritenkunde und der Meteordienst“ mit, daß das Komitee für Meteoritenkunde noch ungenügend von beobachteten Meteoriten und gefallenen Meteoriten unterrichtet wird, besonders wird dies durch die ungenügende Popularisierung der Meteoritenkunde verursacht. Deswegen wies der Vortragende auf die Notwendigkeit der größtmöglichen Popularisierung durch Planetarien, die in der SU vorhanden sind, durch systematisches Halten von Vorträgen und durch die Herausgabe von vereinfachten Instruktionen für die Beobachtung usw. hin. Von dem Vortrag ausgehend, betonte W. G. Fesenkow den Effekt einer verstärkten Popularisierung der Meteoritenkunde durch die Herausgabe farbenprächtiger Plakate.

Auf der Nachmittagssitzung brachte F. Heide (Universität Jena) als Diskussionsbemerkung eine Mitteilung über die Carolina Bays an der Ostküste der USA und über ähnliche Gebilde in Deutschland und der UdSSR. Die Carolina Bays werden jetzt zwar nicht mehr von den Meteoritenforschern, wohl aber noch von Geologen und Geographen als Meteoritenkrater angesehen. Bei der Begründung dieser Hypothese wurde von amerikanischer Seite auch betont, daß diese Gebilde in Carolina ganz einzigartig in der Welt seien. Der Vortragende konnte aber an der Hand von Erd- und Luftbildern nachweisen, daß am Darss



in der DDR und ganz besonders auch an der Küste des Asowschen Meeres in der UdSSR ganz analoge Bildungen zu finden sind. Sie haben hier ebenso wie in Carolina nichts mit Meteoritenkratern zu tun, sondern sind lagunenartige Bildungen.

E. Pokrzywnicki (Polnische Akad. d. Wiss.) berichtete weiter über die neuen Funde des Eisenmeteoriten von Morasko. Der erste Meteorit von Morasko wurde 1914 in einer Tiefe von  $\frac{1}{2}$  m gefunden. Er wog 77,5 kg (jetzt wiegt er 61 kg) und wird in Posen aufbewahrt. In den nachfolgenden Jahren wurden noch 3 Exemplare gefunden mit einem Gewicht von zirka 4,2 kg, 3,5 kg und 3,5 kg, die sich auch in Posen befinden. Dem Vortragenden glückte es, in einer Provinzialsammlung noch ein Exemplar mit einem Gewicht von zirka 3,4 kg zu finden. Es wurde von einem Augenzeugen mitgeteilt, wo im Morasker Gebiet sich die Niedergangsstelle des Eisenmeteoritenregens befindet. So konnte im September 1956 von dem Vortragenden eine Expedition nach Morasko organisiert werden, die jedoch trotz Verwendung von Minensuchgeräten zu keinen neuen Funden führte. Dagegen wurde auf der Tenne bei einem der Ortsbewohner ein weiteres Exemplar mit einem Gewicht von zirka 78 kg und einer Länge von zirka  $\frac{1}{2}$  m entdeckt. Dieser Meteorit wurde nach der Erzählung in einer Tiefe von  $\frac{1}{2}$  m beim Aufackern des nachbarlichen Feldes gefunden, desgleichen während des zweiten Weltkrieges beim Pflügen der Felder 8 weitere Exemplare mit einem Gewicht von 1,5—8 kg. Es kann sein, daß in dieser Zahl die obengenannten Exemplare eingeschlossen sind. Dafür spricht, daß die gefundenen Exemplare 80 kg schwer waren, ihr Schicksal ist unbekannt. Schließlich wurde von dem Vortragenden ein Exemplar mit einem Gewicht von 6,4 kg gefunden, das sich in der Schule von Suchilias befindet. Nach früheren Untersuchungen enthält der Meteorit von Morasko 6,65% Nickel und setzt sich fast ganz aus Kamazit zusammen.

M. M. Schatz (Radioinstitut der Akad. d. Wiss. d. UdSSR) teilte neue Werte der Isotopenzusammensetzung des Urans in Meteoriten mit. N. Boneff sprach über die Bildung eines Zentrums der wissenschaftlichen Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Meteoritenkunde in Bulgarien und über die Organisation dieser Institution und S. J. Ring über den im Juli 1955 gefundenen Eisenmeteoriten von Hressk. J. A. Judin berichtete über die Arbeit der Ural-Kommission für Meteoritenkunde und über die eingeleiteten Maßnahmen für das Aufsuchen des Meteoriten, der am 1. Februar 1956 in den Schirokowskischen Stausee des Molotower Gebietes fiel. T. J. Suschizki sprach über die Ergebnisse des Sammelns von Nachrichten über den hellen Meteor, der am 30. Juni 1953 beobachtet wurde, und seine Verarbeitung. G. G. Worobjew teilte eine kurze Nachricht über den Meteoriten mit, der auf das Territorium der Mongolischen Volksrepublik fiel und gefunden wurde. Zuletzt sprach M. A. Rotko (Turkmenische staatl. Universität) über die Ergeb-

nisse seiner ersten Experimente der Anwendung der Lumineszenzanalyse zur Untersuchung der Minerale der Meteoriten.

Nach dieser Mitteilung wurde die Konferenz geschlossen.

Am 17. November besuchten die Konferenzteilnehmer vormittags das Erdkunde-Museum des Moskauer staatl. Universität, nachmittags das Mineralogische Museum der Akad. d. Wiss. d. UdSSR, in dem eine besondere Meteoritenausstellung des Komitees für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR zu sehen war.

Am 19. und 20. November war Empfang der auswärtigen Konferenzteilnehmer im Komitee für Meteoritenkunde, wo sie mit dem wissenschaftlichen Material und dem Lauf der wissenschaftlichen Forschungsarbeit, die im Komitee für Meteoritenkunde ausgeführt wird, bekanntgemacht wurden.

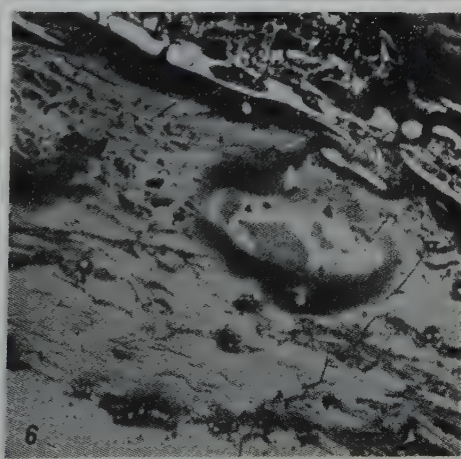
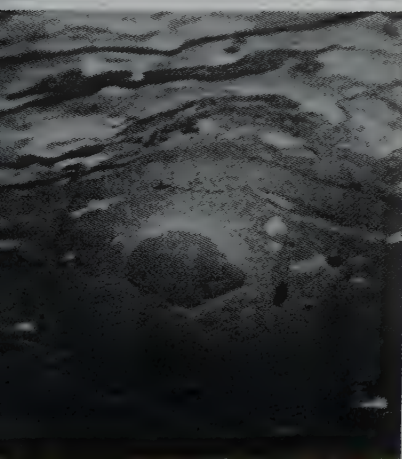
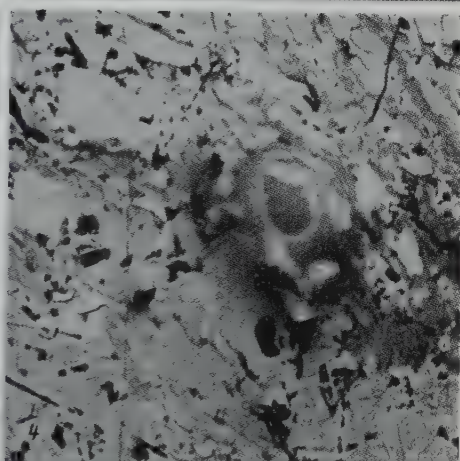
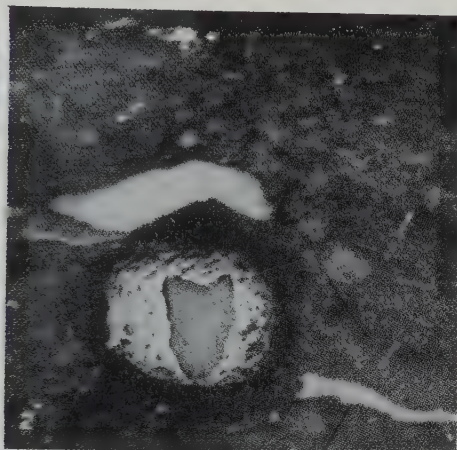
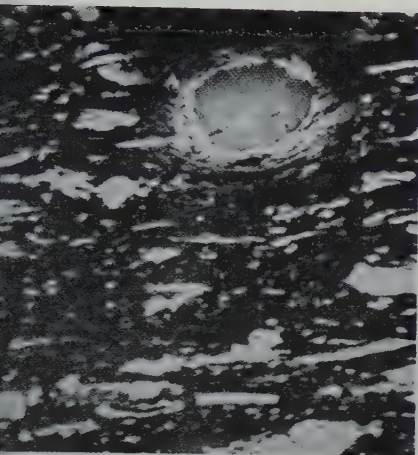
10. Dezember 1956.

Komitee für Meteoritenkunde der Akad. d. Wiss. d. UdSSR.  
Moskau 127, Osipenko 52, UdSSR.



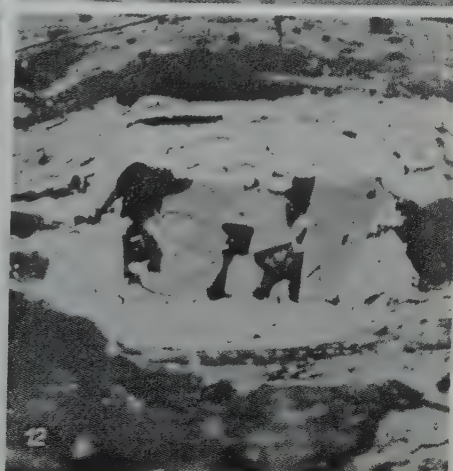
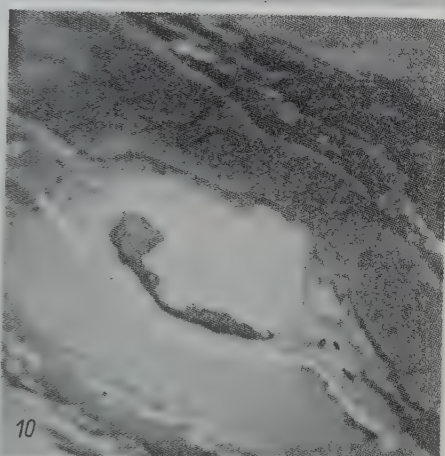
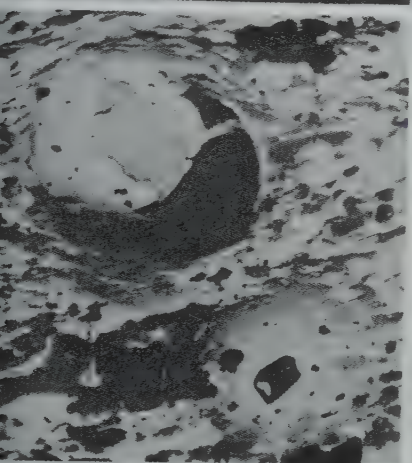
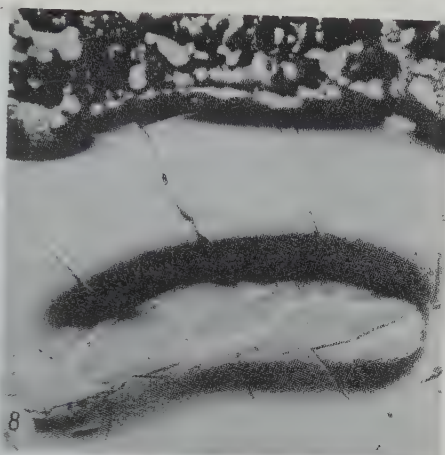
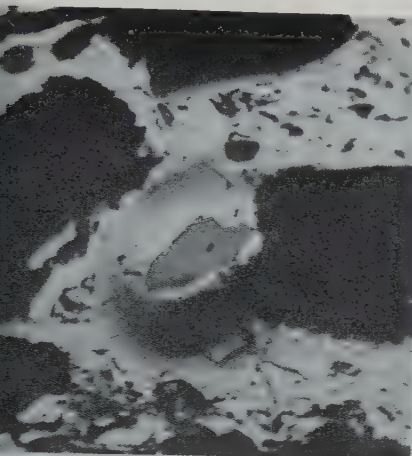






e, Zirkonkristalle

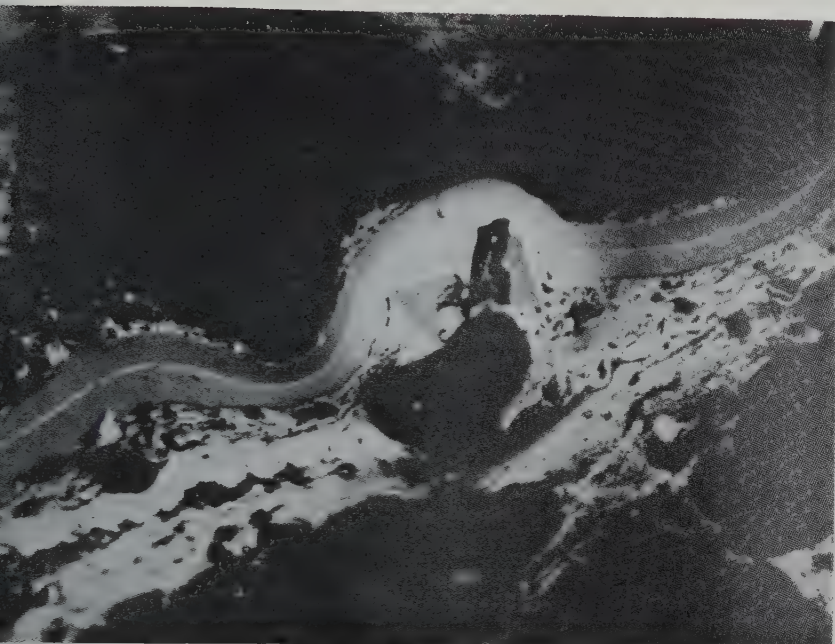




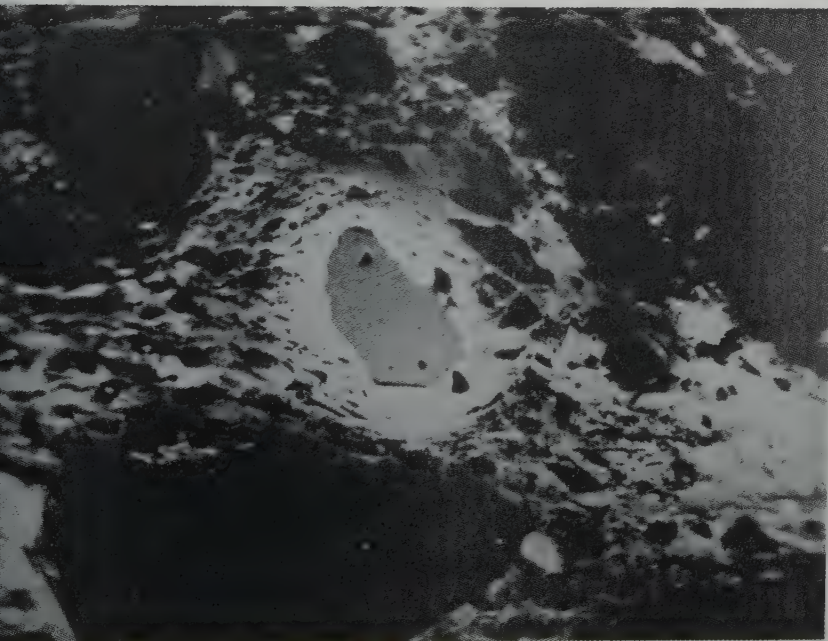
, Zirkonkristalle







13



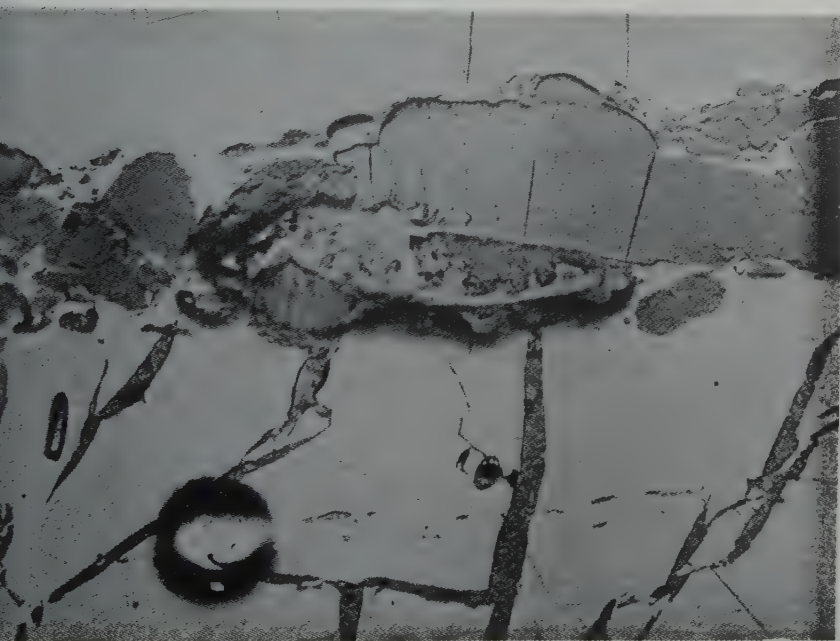
14

, Zirkonkristalle





15

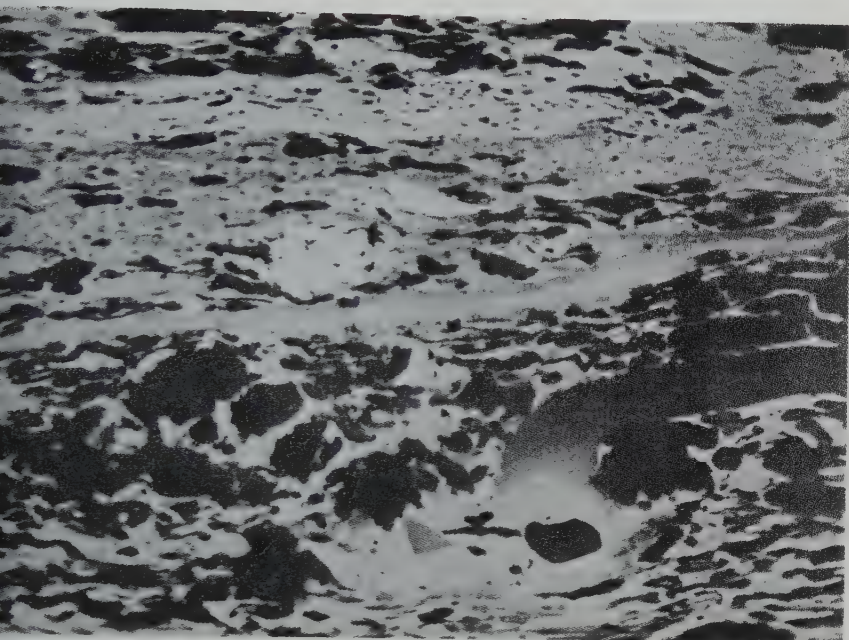


16

, Zirkonkristalle







17



18

e, Zirkonkristalle





19



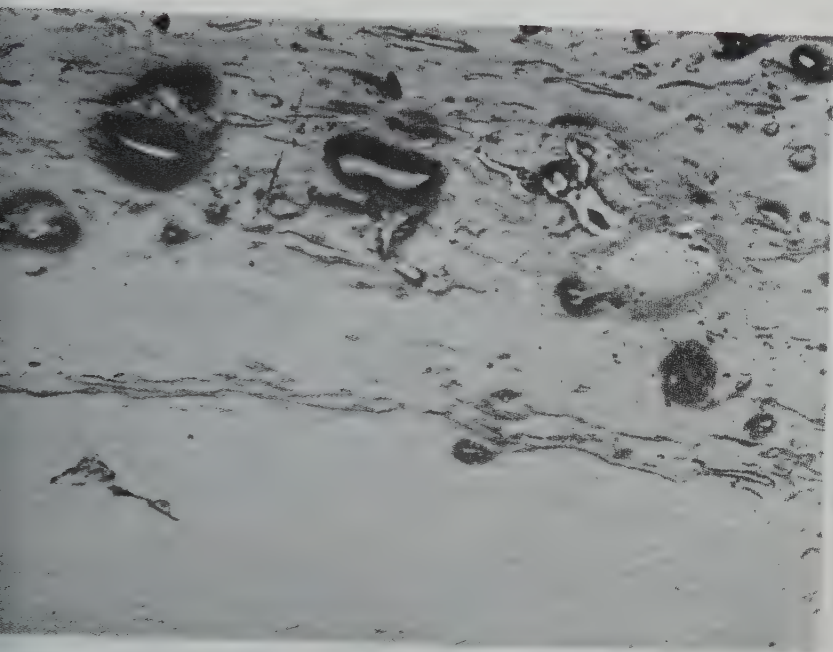
20

e, Zirkonkristalle

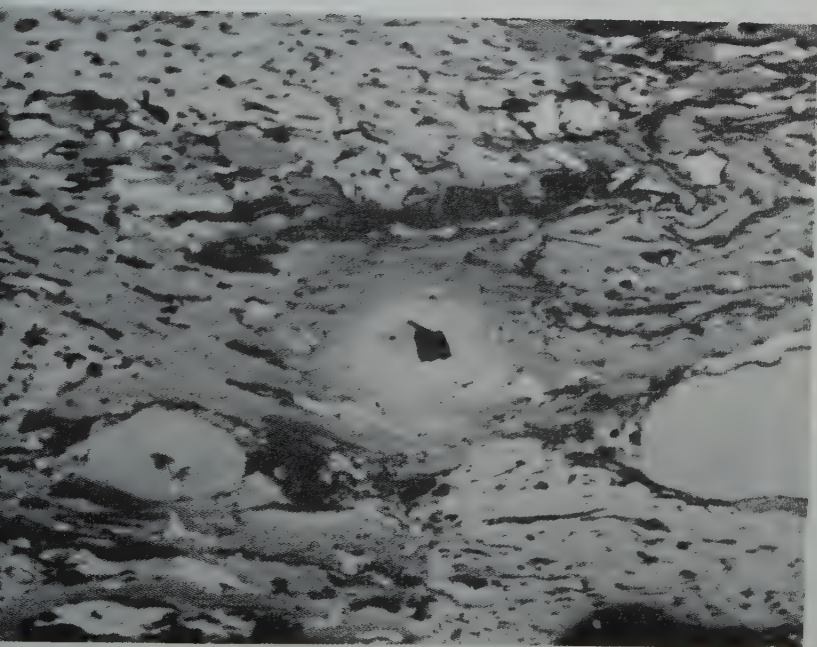
VEB GUSTAV FISCHER VERLAG • JENA







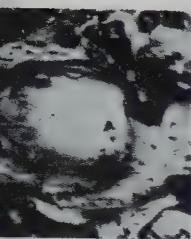
21



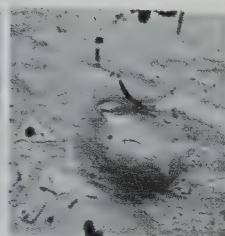
22

Zirkonkristalle





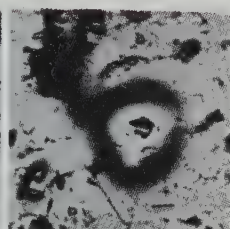
23



24



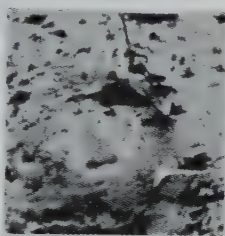
25



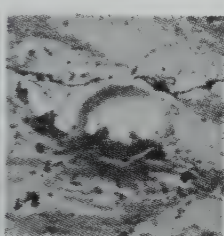
26



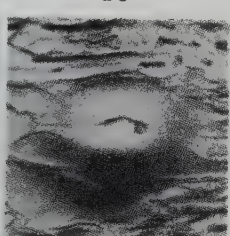
27



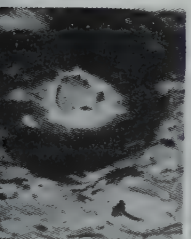
28



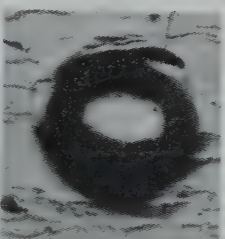
29



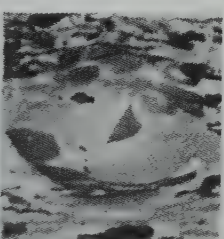
30



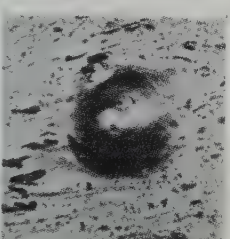
31



32



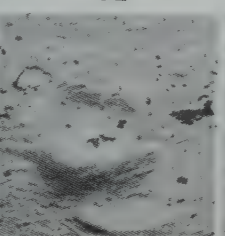
33



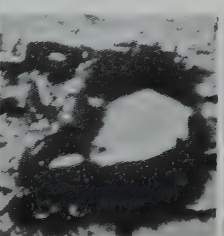
34



35



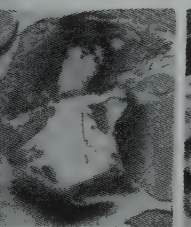
36



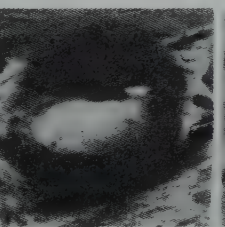
37



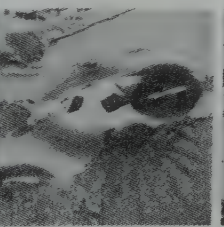
38



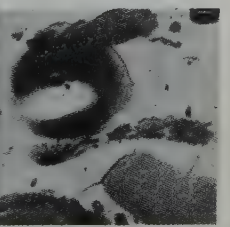
39



40



41

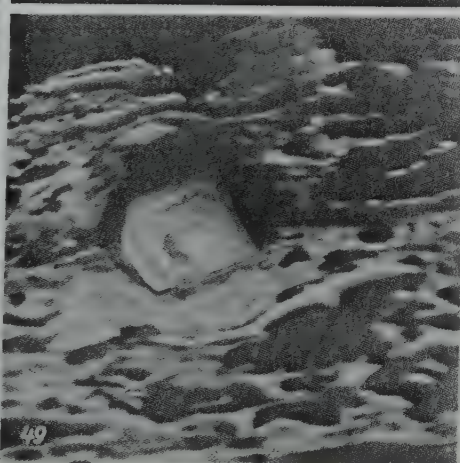
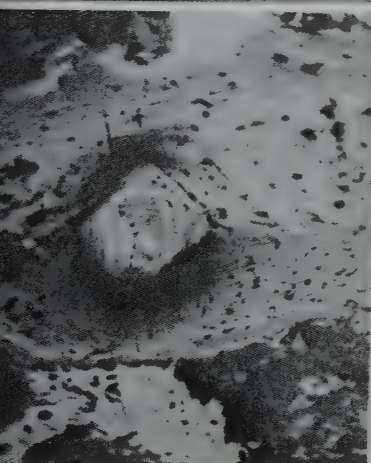
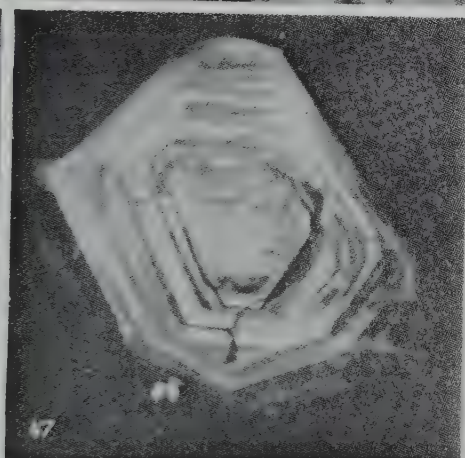
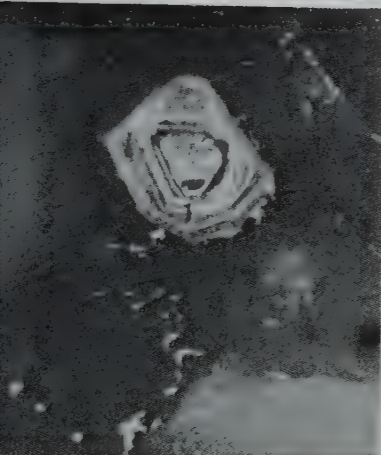
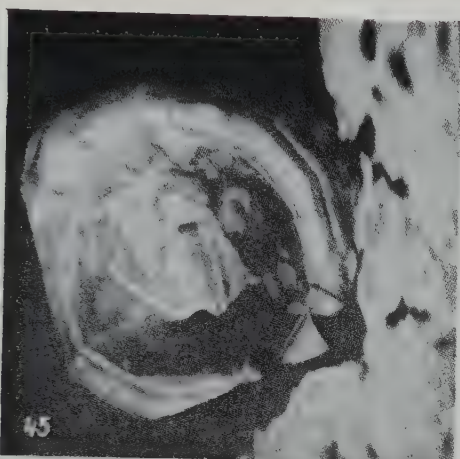
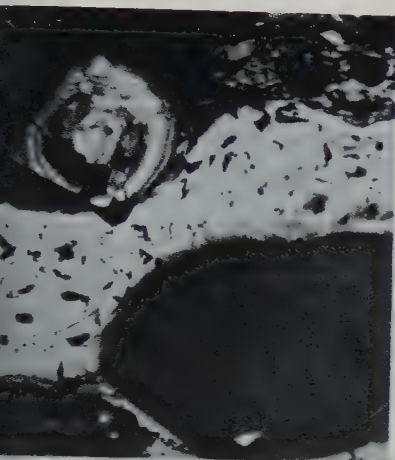


42

e, Zirkonkristalle

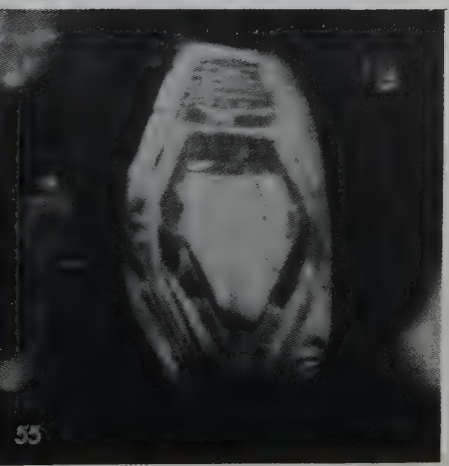
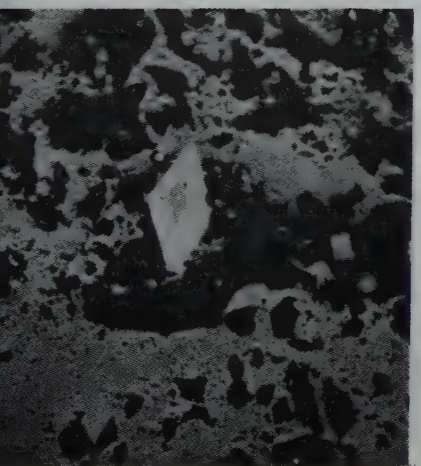
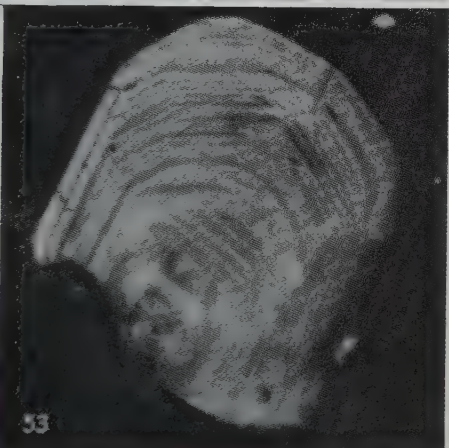
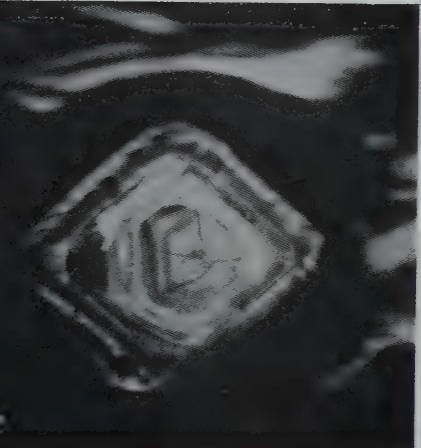
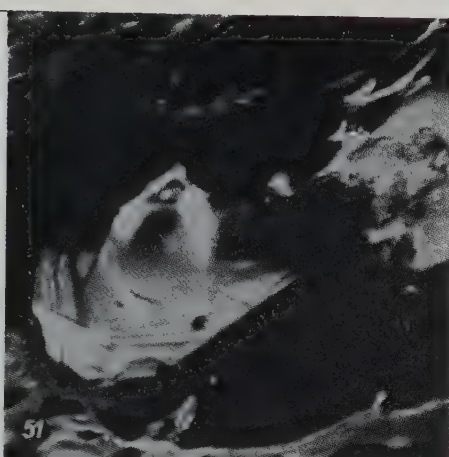






Zirkonkristalle





e, Zirkonkristalle







43



56

Zirkonkristalle

VEB GUSTAV FISCHER VERLAG · JENA



# Tonsteine in Kohlenflözen der Oststaaten von Nordamerika und Ostaustralien

Von **K. Hoehne**, Völklingen/Saar

Mit 8 Abbildungen im Text und Tafel XII—XX

Noch vor etwa zwei Jahrzehnten kannte man nur verhältnismäßig wenige Tonsteinvorkommen in Kohlenflözen und wußte auch wenig von ihrer Genese und ihrer meist großen stratigraphischen Bedeutung. Wie eingehende Untersuchungen der letzten Jahre erwiesen haben, finden sich Tonsteinbänke in den verschiedensten Kohlengebieten der ganzen Welt nahezu sämtlicher geologischer Formationen. Es hat sich ferner gezeigt, daß diese charakteristischen Einlagerungen fast stets in den Kohlenflözen über weite Räume aushalten und somit wertvolle stratigraphische Marken darstellen, die dem Bergbau als willkommenes Hilfsmittel bei der Flözgleichstellung dienen. So wurden derartige Leitlagen nicht nur in den deutschen Revieren der Ruhr (1), Saar (2), Ober- (3), Nieder-Schlesiens (4), der Niederlausitz (5), Sachsens (6) und des Aachener Gebiets (7) aufgefunden und für stratigraphische Zwecke der Flözidentifizierung mit Erfolg benutzt, sondern auch neuerdings in Belgien (8), Nord- (9) und Mittelfrankreich (10) sowie in Holland (11), Böhmen (12), auf der Bäreninsel (13), in der Sowjetunion (14), China (15), Mittelamerika (16), West-USA (17), Indiens (18) und vielen anderen Ländern entdeckt. Vergleichende Untersuchungen haben ferner ergeben, daß die Tonsteinbildung offenbar vorzugsweise in einem ganz bestimmten, subaquatischen Faziesbereich (19) auftritt und meist mit Mattkohlenpartien im Liegenden vergesellschaftet ist (20). Neuere Untersuchungen haben ferner über die stufenweise Entwicklung der Tonsteine aus ihren klastischen Ursprungssedimenten Klarheit gebracht, und daß es sich dabei keineswegs um Abkömmlinge aus Eruptivgesteinsmaterial oder gar Absätze von vulkanischen Aschenregen (22) handelt, wie früher in weiten Kreisen angenommen wurde. Es ließen sich vielmehr — insbesondere an den Tonsteinen der Saar — in gerader Entwicklungsreihe vom Hangenden zum Liegenden hin mit dem Fortschreiten der chemischen Zersetzung durch die huminsauren Wässer im ursprünglichen Moorbereich bestimmte Tonsteintypen unterscheiden. Dieser Umwandlungsvorgang der Kaolinitisierung verläuft von

der „Liegendkohle“ im Gebiet der stärksten Zersetzung durch die Moorwässer aus über die Bildung von Kristalltonsteinen abklingend zu den kristallarmen dichten Tonsteinen und weiter zu den Pseudomorphosentonsteinen, jenen „Übergangsgesteinen“ hin, um schließlich bei den ursprünglichen Ausgangssedimenten (Sandsteinen, Arkosen, Grauwacken u. ä.) zu enden.

Um nun einen Einblick darüber zu gewinnen, ob und inwieweit eine Tonsteinbildung auch in den ausgedehnten Kohlenrevieren der östlichen Vereinigten Staaten von Nordamerika stattgefunden hat und welche Entwicklungstypen der Tonsteine hier bekannt sind, wandte ich mich an verschiedene amerikanische Fachkollegen mit der Bitte um Übersendung von Tonsteinmustern ihrer Reviere zu vergleichenden Untersuchungen. Zunächst stellte mir Herr R. M. Kosanke, Geologe an der Universität von Illinois, Urbana/USA, freundlicherweise eine Probe des bekannten „blue band“ zur Verfügung. Diese Einlagerung findet sich in einer Mächtigkeit von etwa 5 cm in der unteren Partie des Herrin-(Nr. 6)flözes im Revier von Illinois in den oberkarbonischen McLeansboro-Schichten, die nach Gothan (23) in das Westfal C—D einzustufen sind, also etwa in die gleiche Schichtenstufe, in der im Ruhrgebiet die Tonsteine der Erda-Hagen-Gruppe liegen. Die Dicke dieser graublauen Toneinlagerung schwankt zwischen 2,7 und 7,5 cm. H. R. Wanless (24) hat die außerordentliche horizontale Reichweite dieses Tonsteines im Herrinflöz des gesamten Reviers von Illinois festgestellt und im Hangenden und Liegenden dieser Tonbank noch je eine begleitende Tonlage beschrieben. Sämtliche genannten drei Tonsteinlagen sind unmittelbar in die Kohle des Flözes eingebettet.

Bei der mikroskopischen Untersuchung im Anschliff zeigte die Probe des „blue band“ Tonballenstruktur (Abb. 1) und zahlreiche auffallend kleine säulige und wurmförmige Kaolinitkristalle mit deutlich erkennbarer Spaltbarkeit parallel zur Basis in einer sehr feinkörnigen Tongrundmasse (Taf. XII, Abb. 1). Karstrom (25) hat 1951 verschiedene Proben des „blue band“ untersucht und festgestellt, daß es aus Kaolinit, Illit und Quarz besteht und daß in fünf von sieben Proben Kaolinit den Illit überwiegt. Verglichen mit den von mir bisher beobachteten Tonsteintypen stellt das „blue band“ eine der selteneren Erscheinungsformen dieser Einlagerungen dar, insbesondere hinsichtlich der zahlreichen sehr kleinen Kaolinitwürmer und -säulchen. Abb. 1 gibt ein fünffach vergrößertes Dünnschliffbild dieses interessanten Tonmittels wieder, auf welchem man die charakteristische „Pillenstruktur“ (pellet structure) des helleren Kaolins in der dunklen Kohlengrundmasse deutlich erkennen kann. Wie das bei der quantitativ chemischen Analyse (Tab. 1) ermittelte gegenüber reinen Kaolin (2,000) verhältnismäßig hohe Molekularverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,27$  zeigt, leitet



das „blue band“ bereits zu den Übergangstonsteinen und damit zu den klastischen Ausgangssedimenten über, worauf auch der oft beträchtliche Illitgehalt hinweist.

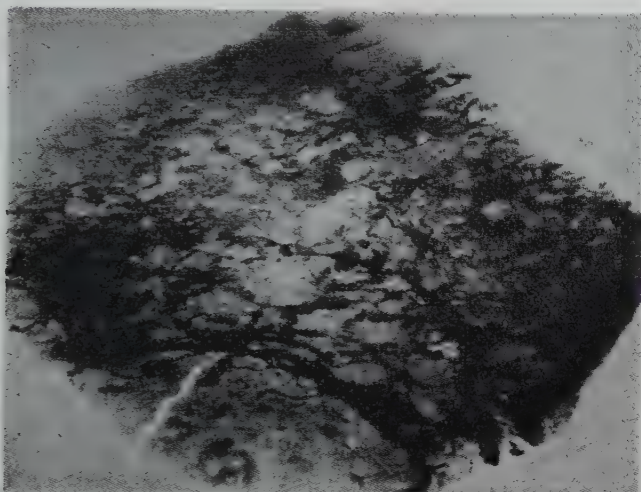


Abb. 1. Tonballen (hell) in toniger Grundmasse (schwarz). „Blue band“, Einlagerung im Herrin-(Nr. 6)flöz, Steinkohlenrevier Illinois/USA. Dünnschliff;  $v = 5$ .

Weitere Proben von Tonsteinen und anderen Leitlagen („persistent partings“) aus den östlichen Kohlengebieten der USA sandte mir entgegenkommenderweise Herr John W. Huddle, Geologe an der Universität von Kentucky, Lexington. Diese waren wie folgt bezeichnet:

1. Flint clay parting in the Fire Clay coal from Hazard, Perry County, Kentucky;
2. Coal and parting from Upper Hignite coal at Pruden Coal and Coke Company on Log Mountain in Bell County, Kentucky;
3. Coal and parting in the Leatherwood coal at Leatherwood, Perry County, Kentucky;
4. Flint clay parting in the Windrock coal from Capuchin Creek in Scott County, Tennessee;
5. Flint clay parting from a thin coal about 25 feet above the Lower Kittanning coal, collected near Brookville, Jefferson County, Pennsylvania;
6. Flint clay parting in the Index Hill coal from a locality near West Liberty in Morgan County, Kentucky.

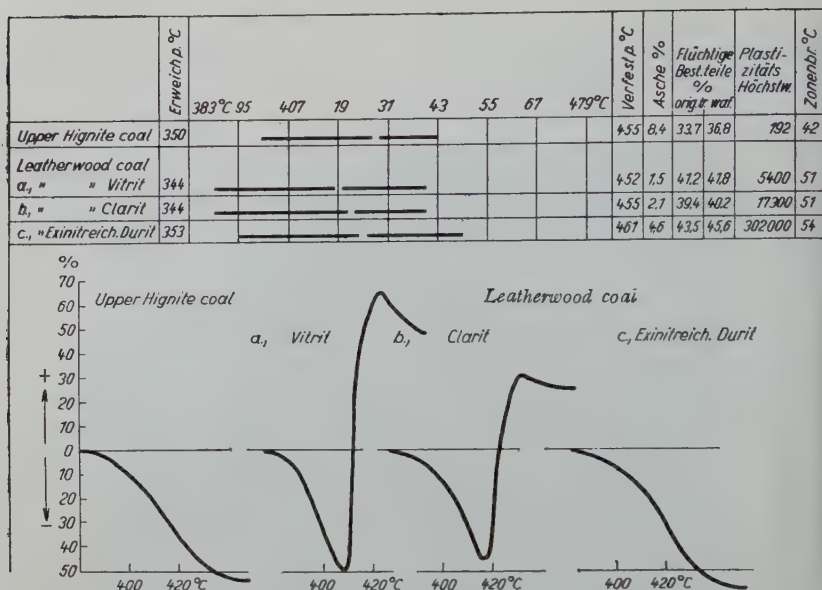


Abb. 2. Plastizitätseigenschaften verschiedener Kohlenstreifen aus dem oberen Hignite- und dem Leatherwoodflöz, Kentucky/USA.

Wie die von Huddle mir freundlicherweise mit übersandte stratigraphische Übersicht der Kohlen- und Tonsteinmuster auf Tab. 1 zeigt, stammen die Proben der Leitlagen 1—6 sämtlich aus Westfal B und C. Bei den Proben 1, 4, 5 und 6 handelt es sich um Tonsteine, wobei die Proben 5 und 6 bereits Übergangsgesteine und damit Zwischenglieder zwischen eigentlichen Tonsteinen und Ausgangssedimenten darstellen; die Proben 2 und 3 enthalten mehr oder weniger stark durch Ascheträger verunreinigte Duritstreifen. Hier interessieren in erster Linie die Tonsteine.

Diese Tonsteinlagen besitzen nach dem makroskopischen Befund der gesandten Proben eine Mächtigkeit von etwa 8—12 cm und ähneln schon rein äußerlich betrachtet den Ruhrtonsteinen der Erda-Hagen-Gruppe. Es sind schwarzgraue bis graubräunliche mehr oder weniger flachmuschlig brechende, porzellanartig dichte bis feinstkörnige Gesteine, wobei mit zunehmender Farbeaufhellung eine Kornvergrößerung einherzugehen scheint derart, daß die dichten tonerdereichen Gesteine dunklere Farbtöne (Proben 1, 4), die feinstkörnigen kieselsäurereichen (Proben 5, 6) hellere Färbungen zeigen. Unter dem Mikroskop lassen die Proben 1 und 4 im Anschliff eine sehr dichte homophane Tongrundmasse erkennen, in die vereinzelte wurmförmige und säulige Kaolinitkristalle (Taf. XII, Abb. 2; Taf. XIII, Abb. 3, 4; Taf. XIV, Abb. 5) eingelagert sind. Es sind dies genau die gleichen Erscheinungen,

Tabelle 1

Versuch einer vergleichenden Gegenüberstellung von Kohlen- und Tonsteinlagen der Reviere Illinois, Pennsylvania, Kentucky und Tennessee

MO LEANS CO Westfal D	Illinois	Pennsylvania	Kentucky Licking River	Kentucky River Drainage	Log Mountain and Northern Tennessee
	Herrin (Nr. 6) coal [0]				
AUGENY Westfal C		U. Freeport coal U. Kittanning c. } M. Kittann. c. [5] } L. Kittanning c.			
		Clarion coal Brockville	? Index c. [6]	Hindman coal Flag coal ? Leatherwood coal [3] Haddix coal	Red Spring coal Upper Hignite coal [2]
ROUSVINE Westfal B		Mercer coal	Hamlin coal  Fire Clay c.	Hamlin coal Fire Clay Rider c. Fire Clay c. [1] Little Fire Clay coal Whitesburg coal Amburgy coal	Lower Hignite c. Klondike coal Windrock c. [4]  ? Sandstone- parting coal

? = Gleichstellung fraglich.

1) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die untersuchten Proben.

wie wir sie von den Ruhrtonsteinen der Erda-Hagen-Gruppe kennen, die den kristallarmen dichten Tonsteintyp nach Schüller verkörpern. Auch lange, dünne und sehr scharfe „Quarzsplitter“ (Taf. XIV, Abb. 6; Taf. XV, Abb. 7, 8) sind darin eingelagert. Vielfach erscheinen auch ausgezeichnet erhaltene pflanzliche Zellstrukturen mit Gefäß-  
racheiden (Taf. XVI, Abb. 9) in der homophanen Tongrundmasse eingebettet. Die Kaolinitkristalle lassen oft eine deutliche Spaltbarkeit parallel zur Basisfläche erkennen und bisweilen zentrale Kanäle, die wohl (Taf. XIV, Abb. 5) oder mit Quarz ausgefüllt (Taf. XIII, Abb. 4) sind. Auch hier beobachtet man unter den Kaolinitkristallen viele, die deutliche Auflösungserscheinungen vom Rande her erkennen lassen (Taf. XII, Abb. 2) wie in den Erda-Hagen-Tonsteinen (26) und bei Tonstein 4 größere Gebiete von Ansammlungen winziger Kaolinit-  
würmchen. Den hin und her schwankenden Wettstreit von Mineral-  
neubildung und -auflösung scheinen hier ganz besonders anschaulich auch die splitterförmigen Quarzeinschlüsse mit ihren ganz ungewohnten

bizarren Formen (Taf. XIV, Abb. 6; Taf. XV, Abb. 7, 8) zu verkörpern. Im Gegensatz zu den tonerereichen Proben der Tonsteine 1 (Fire Clay coal) und 4 (Windrock coal) mit dem Molekularverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  von 2,110 bzw. 2,237 zeigen die kieselsäurereicheren „Tonsteine“ der Proben 5 (L. Kittanning coal) und 6 (Index Hill coal) ein solches von 4,033 bzw. 4,215 und damit bereits deutliche Übergänge zu ihren klastischen Ursprungssedimenten. Letztere „Übergangstonsteine“ lassen außer vereinzelt Kaolinitkristallen mitunter reichlich Partien von teilweise neugebildeten Quarzaggregaten (Taf. XVI, Abb. 10; Taf. XVII, Abb. 11) in Erscheinung treten. Sehr interessant war auch das Ergebnis der Dünnschliffuntersuchungen, das mir Herr Professor A. Schüller, Berlin, freundlicherweise übermittelte:

„Tonstein 1 (Fire Clay coal): Sehr dichter, unterm Mikroskop völlig isotroper Tonstein mit eingelagerten Quarzsplittern, Eisenkarbonatkörnchen und Humussubstanzen. Diese sind sehr interessante Neubildungen. Die Pflanzensubstanzen sind auf das feinste in der homophanen kaolinitischen Grundmasse erhalten. Einzelne klare Kriställchen von Kaolinit sind zu beobachten. Das Gestein erinnert bis zu einem gewissen Grade an unsere homophanen Tonsteine der Erda-Gruppe.

#### Tonstein 4 (Windrock coal):

Ein ausgesprochen homophaner Tonstein ist auch dieses Gestein mit winzigen Einlagerungen von Mineraldetritus, insbesondere Quarz. Die Probe entspricht im mikroskopischen Bild ganz dem Tonstein der Erda-Gruppe. Wie in dieser sind in die homophane, schwach doppelbrechende Grundmasse Kristalle und Würmer von Kaolinit vereinzelt eingelagert, die getrübt, und wie man aus der Form schließen kann, offensichtlich auch aufgelöst werden. Zirkonminerale entwickeln pleochroitische Höfe. Einzelne glasklare, rektangular begrenzte Splitter sind wahrscheinlich Pseudomorphosen von Kaolinit nach Feldspat.

Die übrigen Tonsteine 5 (L. Kittanning coal) und 6 (Index Hill coal) scheinen vorwiegend Schluff zu sein, das heißt aus mikrokristallinen Quarzkörnchen aufgebaut.

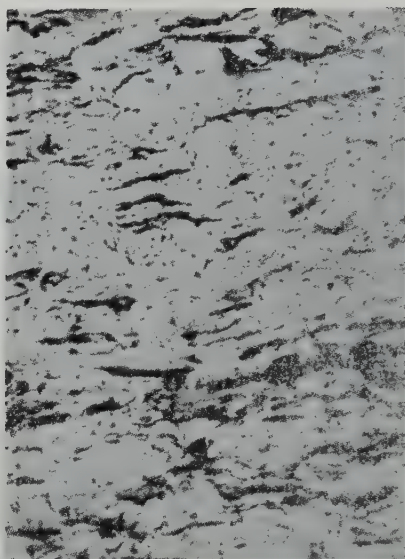
#### Tonstein 6 (Index Hill coal):

Dieser Tonstein enthält außerdem noch Lagen von Kaolin, der aus winzigen Kriställchen und Würmern von Kaolinit besteht und dadurch eine mikrokristallin-körnige Textur aufweist.“

Bei den Leitlagen in den Kohlenpacken der Proben 2 (Upper Hignite coal) und 3 (Leatherwood coal) handelt es sich um vorwiegend duritische Einlagerungen. Probe 2 enthält einen inertreichen Durit ( $\varnothing$  40 mm; Abb. 3), der in einem 3—4 mm dicken Streifen stark mineralisiert ist und hier brandschieferartigen Charakter an-



	[0] Tonstein	[1] Tonstein	[4] Tonstein	[5] Tonstein	[6] Tonstein	Brandschiefer [2] Durit	Tonstein I	Gore marron
	Herrin[6] coal „blue band“	Fire clay coal	Windrock coal	S. Kittanning coal	Index Hill coal	U. Hignite coal (Glührückstand)	Wongawilli	Flöz I Bancel Est
	Illinois	Kentucky	Tennessee	Pennsylvania	Kentucky	Kentucky	Port Kembla Ostaustral.	Decazeville Frankreich
SiO <sub>2</sub> . . . . .	49,80	43,50	46,00	60,60	61,10	67,60	43,70	63,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	23,30	35,00	34,90	25,50	24,60	24,80	35,50	21,50
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,91	2,30	0,82	0,90	2,70	1,98	0,43	0,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,25	0,32	0,09	0,03	0,07	0,14	Sp.	0,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,69	—	0,40	0,30	—	2,40	0,30	—
FeO . . . . .	Sp.	1,30	0,50	1,10	0,90	—	0,78	2,80
MnO . . . . .	Sp.	0,08	Sp.	Sp.	0,03	—	Sp.	Sp.
CaO . . . . .	0,40	1,20	0,80	0,70	0,20	0,20	0,20	0,70
MgO . . . . .	Sp.	0,40	0,50	0,30	0,30	0,90	Sp.	0,60
K <sub>2</sub> O . . . . .	<	0,20	0,15	0,15	0,20	0,32	0,75	3,20
Na <sub>2</sub> O . . . . .	<	0,35	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,70
Fe . . . . .	2,85	—	—	—	—	—	0,09	—
S . . . . .	3,27	0,02	0,02	0,06	0,02	<	0,10	0,03
Glühverlust . . . .	18,70	15,00	14,60	9,80	9,40	—	18,10	6,00
C . . . . .	5,40	0,93	0,84	0,84	0,46	[ Originalanbahnanz Asche = 35,8% S = 0,54% ]	5,2	0,55
CO <sub>2</sub> . . . . .	—	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.		0,15	1,00
Summe:	100,17	99,67	98,78	99,44	99,52	98,34	99,95	99,96
Molqu. SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,628	2,110	2,237	4,033	4,215	4,626	2,089	5,013



nimmt. Der Stoffbestand des Glührückstandes dieser Brandschieferpartie mit etwa 35,8% Asche ist aus Tabelle 2 zu ersehen und enthält reichlich Kieselsäure, die als Einlagerungen von Quarz zum Teil in schlierenförmigen Neubildungen im Anschliff zwischen feinstkörniger Tongrundmasse deutlich zu erkennen ist. Probe 2 setzt sich nach Streifenarten etwa wie folgt zusammen:

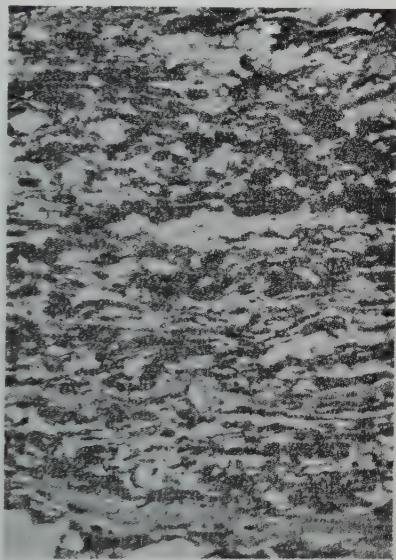
←  
Abb. 3. Inertreicher Durit (gray durain). Die stark überwiegende Inertgrundmasse (weiß, Semifusinit, massiver Mikrinit) enthält nur einen geringen Anteil an Exinit (dunkel; Mikrosporen, Kutikulenreste v. ä.).

(2) Upper Hignite coal, Log Mountain, Bell County, Kentucky. Anschliff unter Öl;  $\times = 272$ .

Fusit, zum Teil mineralisiert . . . . .	11 mm
Vitrit . . . . .	18 „
Durit, inertreich mit 3—4 mm Brandschiefer . .	40 „
Vitrit . . . . .	5 „
Clarit mit Übergängen zum Durit, viel Semifusinit	16 „
und Sklerotinit, feinstkörnigen Tongraupen und kristall-	
tonsteinähnlichen Ansammlungen von Kaolinitkristallen (27).	

Die Plastizitätseigenschaften (28) sowie das Ergebnis der Kurzanalyse dieser Kohle sind aus Abb. 2 zu ersehen. Der niedrige Plastizitätshöchstwert von nur 192 und das subplastische Verhalten beim Dilatometerversuch ist eine Folge der Prädominanz des inertreichen Durits. Die Mattkohlenlage der Probe 3 (Leatherwood coal) erwies sich als vorwiegend exinitreicher Durit (Abb. 4) mit Übergangsstufen zum Clarit und einzelnen Streifen stärker angereicherter Inertmaterials. In einer solchen inertreichen Partie dieser Mattkohle waren im Sklerotinit reichlich Einlagerungen von „Sklerokoll“ (Taf. XVIII, Abb. 13, 14) zu beobachten, wie sie von mir kürzlich an anderem Ort (29) beschrieben worden sind. Aus Probe 2 wurden drei verschiedene Streifenarten: Vitrit, Clarit und Durit herauspräpariert, deren Plastizitätseigenschaften und Kurzanalyse ebenfalls auf Schaubild 1 dargestellt sind. Der exinitreiche Durit ist mit Mikro-, Megasporen und Kutikulen zum Teil dicht gepackt und zeigt Übergänge zum Clarit. Sein subplastisches Verhalten beim Dilatometerversuch ist hier in der Hauptsache durch den starken Bitumenüberschuß zu

erklären, wie auch das sehr hohe Plastizitätsmaximum (302 000) und der im Vergleich zum inerteichen Durit der Probe 2 um 8,8% höhere Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (waf) erkennen läßt. Die ähnlich verlaufenden Dilatometerkurven des Vitrits und Clarits erklären sich daraus, daß der Vitrit Resiniteinlagerungen und „Sekretvitrit“ (30) führt und daher einen Abfall des Expansionsastes aufweist. Die Dilatometerkurve nimmt somit nicht mehr den normalen orthoplastischen, sondern bereits einen perplastischen Verlauf. Der Clarit ist wiederum nur sehr dünn mit überdies sehr dünnen Exinen gepackt und nähert sich dadurch, wie die Dilatometerkurve zeigt, in seinem plastischen Verhalten mehr dem Vitrit. Interessant war ferner die Beobachtung, daß sich an den langausgezogenen dünnen Kutikulen dieses Clarits bisweilen Säume von Quarzneubildungen erkennen ließen, ähnlich jenen Bildungen, wie sie in Kohlen des Yorkshiregebietes an Megasporen in Form von Sideritsäumen — letztere teilweise parasitär verdrängend — schon früher angetroffen wurden.



→  
Abb. 4. Exinitreicher Durit (black durain). Die zurücktretende Grundmasse besteht hier aus durch feinstkörnigen Mikrinit (weiß) fast völlig verdrängter humoser Substanz und etwas massivem Mikrinit (weiß, größere Körner und Linsen). Exinit (dunkel) ist stark angereichert neben vielen feinen Schlieren von Resinit (dunkelgrau). (3) Leatherwood coal, Leatherwood, Perry County, Kentucky. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Im Verlauf der Untersuchungen stellte es sich heraus, daß diese Kentucky-Kohlen gewisse Ähnlichkeiten mit Kohlen aus dem Saarkarbon aufweisen, in deren duritischen und brandschieferartigen Partien ich ebenfalls Sklerokoll wiederholt nachweisen konnte. Hinsichtlich der Verwendung von Mattkohlenstreifen als Leitlagen und Hilfsmittel bei der Flözgleichstellung sind auch in Deutschland schon früher verschiedentlich Versuche in dieser Richtung unternommen worden (31); auch in letzter Zeit sucht man heute wieder Duritstreifen bei stratigraphischen Untersuchungen als Erkennungsmarken zu verwenden (32).

Die weltweite regionale Verbreitung der Kohlentonsteine in den verschiedensten Kohlenrevieren der Erde und nahezu sämtlichen geolo-



gischen Formationen bestätigte auch wieder die Untersuchung von Kohlenproben der Gondwana-Formation Ostaustraliens. Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Geoffroy Taylor erhielt ich verschiedene Kohlenproben aus Flöz Wongawilli, Grube 2, Port Kembla, Neusüdwaies. Nach Mitteilung von Herrn Taylor handelt es sich hierbei um die oberste Flözgruppe im obersten Perm an der Grenze zur Trias (Upper Newcastle coal measures). Die Kohlen waren durchsetzt mit mattschwarzen bis leicht bräunlich erscheinenden „Bergestreifen“ von 8—30 mm Mächtigkeit, die zum Zerfall in parallel-epipedische Stücke neigten und dadurch schon rein äußerlich Kohlen-

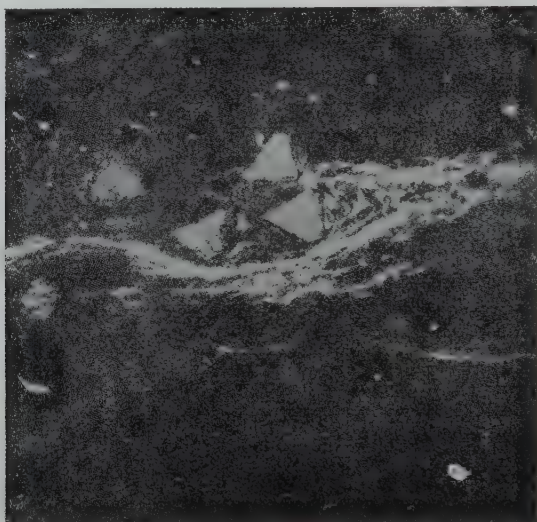


Abb. 5. Im Umriß dreieckförmige Pseudomorphosen von Kaolinit nach Feldspat (hell) in der Nähe einer Kohlenschliere (weiß) in dichter Tongrundmasse (dunkel). Kristalltonstein  $W_1$ , Wongawilliflöz, Grube 2, Port Kembla/Ostaustralien. Anschliff;  $v = 170$ .

tonsteine zu sein schienen. Die chemisch-quantitative Analyse zeigte auf Grund des Molekularquotienten  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,089$ , daß es sich, abgesehen von den Verunreinigungen durch kohlige Substanzen, um nahezu reinen Kaolin handelt.

Es wurden zunächst zwei der zahlreichen in der Kohle des Wongawilliflözes vorkommenden Toneinlagerungen untersucht, und zwar ein Streifen von etwa 30 mm Dicke ( $W_1$ ) und ein weiterer von nur etwa 8 mm Dicke ( $W_2$ ). Wie die mikroskopische Anschliffuntersuchung ergab, handelt es sich bei der Probe  $W_1$  um einen Kristalltonstein, der in einer feinstkörnigen bis dichten Tongrundmasse zahlreiche säulen- und wurmförmige Kristalle von Kaolinit führt. Genetisch sehr interessant ist dieses Gestein dadurch, daß darin Pseudo-



morphosen von Kaolinit nach Feldspat (Abb. 5) beobachtet werden konnten, wodurch bereits ein gewisser Übergang zu dem Typ der Pseudomorphosentonsteine und weiterhin zu den klastischen Ursprungssedimenten dieser Tonsteine dokumentiert wird. Daneben enthält der Tonstein noch feine Quarzsplitter. Die dünnere Tonsteinlage W<sub>2</sub> erwies sich unter dem Mikroskop als „Graupentonstein“ mit zahlreichen parallel zur Schichtung eingelagerten kleinen, feinstkörnigen Tonlinsen (Taf. XX, Abb. 17) und ausgezeichnet erhaltenen, mit Kaolinsubstanz gefüllten pflanzlichen Zellgeweben (Taf. XIX, Abb. 15, 16). Der feinstkörnige Kaolinit kann in diesen geschlossenen Zellpartien ursprünglich nur aus Lösungen abgeschieden sein. Vom genetischen Standpunkt ist es ferner recht interessant, daß mit diesen Tonstreifen ähnliche, doch meist viel dünnere Quarzstreifen wechsellagern, welche sekundäre Neubildungen von Quarz deutlich erkennen lassen (27, 33, 34). Sehr bemerkenswert war ferner die Mitteilung von Herrn Taylor, daß das ganze Wongawilli-Flöz vom Hangenden bis zum Liegenden von zahlreichen derartigen Tonstreifen durchsetzt wird. Wie die bisherigen Untersuchungsbefunde ergeben haben, findet sich im Normalfalle in einem Kohlenflöz nur eine Tonsteinlage, die sich gelegentlich in 1—3 verschiedene Bänke zersplittern kann. Nur ganz selten sind bisher Flöze beobachtet worden, die derartig viele Tonsteinlagen führen und damit gleichsam vom Liegenden zum Hangenden hin eine gleichmäßige Tonsteinfazies bekunden. Wieweit diese im einzelnen mit dem Ausklingen der Flözbildung zusammenhängt, muß noch näher untersucht werden. Jedenfalls finden wir auch im Saarkarbon am Ende der Kohlenflözbildung im Stefan das Schwalbacher Flöz als ein solches „Tonsteinflöz“ entwickelt, in dem stellenweise bis zu acht Tonsteinlagen angetroffen wurden (35). Das Beispiel des Wongawilli-Flözes zeigt also ganz allgemein wiederum die weite regionale Verbreitung der Kohlentonsteine und daß es nunmehr zum ersten Male auch gelungen ist, in Australien diese petrographisch und genetisch so interessanten und stratigraphisch so wichtigen Bergemittel nachzuweisen. Zwecks eines eingehenderen Studiums führte auf meine Bitte Herr Professor Schüller, Berlin, noch zusätzlich Dünnschliffuntersuchungen von den vorliegenden beiden australischen Tonsteinen durch und teilte mir freundlicherweise folgenden Befund mit:

**Tonstein W<sub>2</sub>, Wongawilli-Flöz, Ø 8 mm.**

Der Tonstein war ein ehemaliger Graupentonstein aus Kaolinit. Die Graupen sind jetzt durchweg in aggregatpolarisierende, wahrscheinlich illitische Minerale umgewandelt, gestreckt und ausgespindelt. Ich nehme daher an, daß die Schichten schwach metamorph oder mindestens gefaltet sind. Es scheint sich auch Biotit neu zu bilden. In den hellen Partien ist noch etwas Kaolinit

vorhanden. Einzelne Quarzkörnchen sind ebenfalls zu Pflastern rekristallisiert. Manchmal sieht es aus, als ob idiomorphe Quarzrosetten neu gebildet werden. Das wäre ein interessanter Fall für Sie. Es scheinen auch Feldspatreste an der Grenze gegen die Kohle vorhanden zu sein. Faserige Sideritbildungen finden sich in der Kohle. In der Mitte scheint auch ein Überrest von einem Leverrierit zu liegen, der aber auch deformiert ist.

Tonstein W<sub>1</sub>, Wongawilli-Flöz, Ø 30 mm.

Dieser Tonstein ist vorwiegend ein Kristalltonstein mit Kaolinitwürmern und Kaolinitssäulchen. Er enthält vielerlei Detritus Quarz, Glimmer, und sehr eigentümliche faserige Neubildungen von Siderit, aber immer im Zusammenhang mit Kohle. Ob die Kügelchen Tongraupen waren oder nicht, läßt sich schwer entscheiden. Jedenfalls sind größere, auch rundliche Körner ehemalige Knäuel oder Würmer von Kaolinit. Ich würde das Ganze doch einen Kristalltonstein nennen. Auch er scheint etwas gequetscht, aber das kann während der Diagenese erfolgt sein. Die Kaolinitknäuel und Kaolinitwürmer sind übrigens nicht immer leicht zu erkennen, da sie auch zu feinfaserigen Aggregaten umkristallisieren.

Im Anschluß an die vorstehenden Untersuchungen wurde zu Vergleichszwecken in diese Versuchsreihe noch ein Tonstein einbezogen, der aus dem Kohlenbecken von Decazeville/Mittelfrankreich stammte und mir von der Direction des Houillères du Groupe

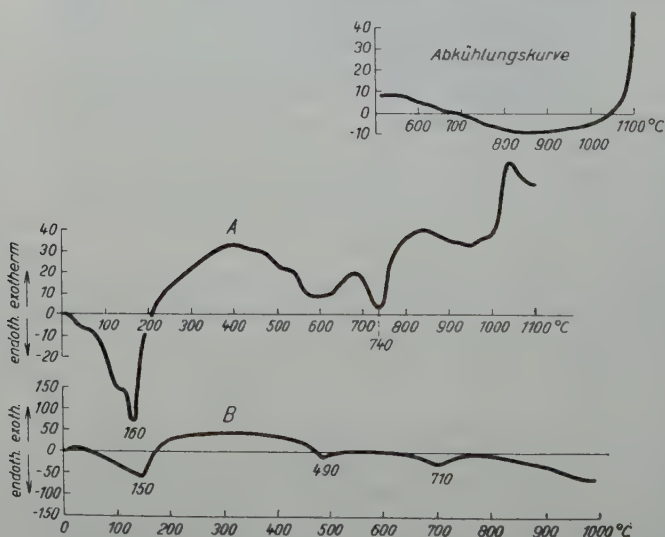


Abb. 6. Thermodifferentialkurve: „Tonstein“ Decazeville, Korngröße 0,06 bis 0,09 mm. A in Luft; B in N-Atmosphäre: Montmorillonit und Kaolinit (?), evtl. auch Illit.

Aveyron freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Die nähere Bezeichnung dieses Tonsteins, der in das Stefan-B einzustufen ist, lautete: „Gore marron“, im Hangenden von Flöz 1, Banel Est, Decazeville.

Rein äußerlich betrachtet, ähnelt diese Probe, die nach dem Handstück eine Mächtigkeit von 10—12 cm besitzt, dem Tonstein aus dem Fire Clay-Flöz, Kentucky. Wie dieser, besitzt der Ton von Decazeville eine braune Färbung, die allerdings beim Fire clay von Kentucky etwas dunkler ist, und einen mitunter speckigen Glanz. Nun wissen wir jedoch aus früheren Untersuchungen, daß die vorwiegend illitischen „Gores“, insbesondere jene von St. Etienne (36), erste Übergänge zwischen den eigentlichen Tonsteinen und deren Ursprungssedimenten darstellen und somit manchen dickbankigen, hellen Saartonsteinen etwas ähneln. Als ein recht gutes Hilfsmittel zur Erkennung einzelner Tonsteintypen und Übergangsgesteine hat sich nun das Molekularverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  erwiesen derart, daß der Umwandlungsvorgang bei der Tonsteinbildung infolge Zersetzung der Ursprungssedimente durch ehemalige Moorwässer oft ausgezeichnet in der Abnahme des Kieselsäuregehaltes zugunsten einer Anreicherung von Tonerde bei den einzelnen Entwicklungsstufen der Tonsteine erkannt werden kann. Tatsächlich genügt ein Blick auf die Tabelle 1, um festzustellen, daß beim Tonstein aus dem Fire clay-Flöz die Kaolinisierung im Kohlenmoor bis nahezu zum reinen Kaolin fortgeschritten ist, das heißt zu einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  von 2,110 geführt hat, während bei der Probe „Gore marron“ von Decazeville diese Zahl mit 5,013 über doppelt so hoch liegt und somit auf Grund ihres sehr hohen Kieselsäuregehaltes einen viel geringeren Zersetzungsgrad andeutet. Der Ton von Decazeville ist also noch kein eigentlicher Tonstein, sondern ein „Übergangsgestein“. Auf Grund eingehender Untersuchungen, insbesondere an Tonsteinen der Saar und aus ihrem Fazieswechsel in horizontaler und vertikaler Richtung (21), hat es sich nämlich gezeigt, daß Kohlentonsteine nicht vulkanisches Material, sondern gewöhnliche Sedimente darstellen, die unter der Einwirkung von Moorwässern syngenetisch in den Steinkohlenmooren gebildet wurden. Die Entwicklung der Erscheinungsform (Fazies) dieser so eigenartigen und charakteristischen Gesteine hängt von den Intensität der chemischen Vorgänge ab. Die Entwicklungsreihe führt von tonigen Wurzelböden und Feldspat-Glimmer-Sandstein-Lagen über die Stufe der Übergangstonsteine zu den Kristalltonsteinen.

Unter dem Mikroskop zeigt der Anschliff des „Gore marron“ von Decazeville viel feinen Detritus von Quarz und Tonmineralen. Dort, wo dagegen verkohlte pflanzliche Reste darin eingebettet sind, die bisweilen noch gewisse Zellstrukturen erkennen lassen, hat sich ähnlich wie in den Gores von St. Etienne und gewissen kieselsäurereichen Ton-

steinen des Saarkarbons entlang dieser Einlagerungen und in ihren Hohlräumen neugebildeter Quarz abgeschieden (Abb. 20), Erscheinungen, aus denen gewisse allgemeine genetische Folgerungen auf den Vorgang der Verkieselung von Pflanzenresten in sandigen Sedimenten — möglicherweise — gezogen werden können.

Die auf meine Bitte von Herrn Professor Schüller in Stickstoffatmosphäre durchgeführte Differential-Thermoanalyse des „Tonsteins“ von Decazeville ergab die auf Abb. 6 wiedergegebene Kurve B. Hiernach und nach einer auch in Luft ausgeführten DTA-Kurve (A) besteht das Gestein wahrscheinlich aus den Tonmineralen Montmorillonit + Kaolinit (?) evtl. auch aus Illiten. Jedenfalls zeigt auch das Ergebnis der quantitativ chemischen Analyse (Tab. 1) und hier insbesondere der verhältnismäßig hohe Gehalt an Alkalien (3,2%  $K_2O$ , 0,7%  $Na_2O$ ) sowie der hohe Wert des Molquotienten  $SiO_2 : Al_2O_3$  (5,013), daß es sich hier um keinen normalen Tonstein im eigentlichen Sinne handelt, sondern um ein „Übergangsgestein“, über dessen genauere Identifizierung noch gearbeitet wird.

Zu der aus einer anderen Schichtpartie stammenden 2. Probe des „Tonsteins“ Decazeville teilte mir Professor Schüller wie folgt seinen Untersuchungsbefund mit:

„Röntgenomogramm (Abb. 8) und DTA-Kurve (Abb. 7) zeigen Illit von Decazeville. Im Dünnschliff ist verhältnismäßig wenig zu sehen. Die Illite zeigen eine vollkommene Aggregatpolarisation und teilweise die charakteristischen quadratischen Netze von Aggregaten senkrecht zur Schichtung („Netzgefüge“). Als Nebengemengteil findet sich vor allen Dingen Siderit, der

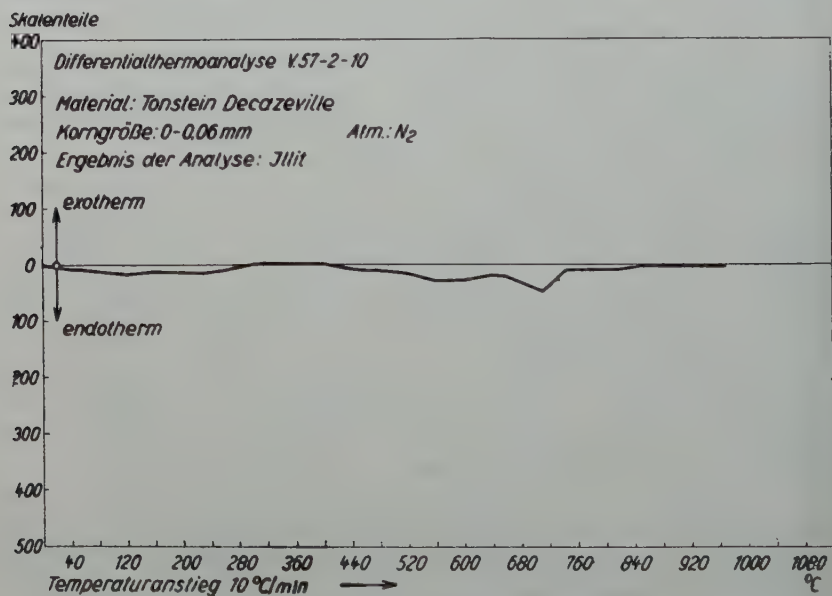


Abb. 7. Thermodifferenzialkurve: „Tonstein“ Decazeville, 2. Probe.



aber weder röntgenographisch noch durch DTA nachzuweisen ist. Dies folgt aus der Berechnung der Mineralanalyse. Nach Abzug der Karbonate bleibt ein Kali-Natron-haltiger, muskovitähnlicher Glimmer, den man gewöhnlich Illit hennt. Ich danke Ihnen, daß Sie mir dieses interessante Material zur Kenntnis gebracht haben. Der Illit hat also eine große Verbreitung in den karbonischen und rotliegenden Sedimenten und ist sicherlich nicht marin entstanden, eine Meinung, die sich durch die amerikanischen Befunde immer mehr verbreitet hat. Nachdem aber die Amerikaner auch Montmorillonit als Hauptmineral in den Tiefseesedimenten des Mexikanischen Meeres gefunden haben, wird sich diese Meinung korrigieren. Die Amerikaner nennen dieses Material zweifellos „Kali-Bentonit“.

Mineralname: Illit

Strahlung:  $\text{CoK}\alpha$   
Filter: Fe  
Präparat  $\varnothing$ : 0,3 mm  
Blende: 0,8 mm  
Kamera Nr.: 1

Belichtungszeit: 6 Std.  
V primär = KV 60  
6 mA  
Aufn.: 805/57

Netzebenabstände, Intensitäten und  $\log \sin \alpha$ -Werte für  $\text{CoK}\alpha$ -,  $\text{FeK}\alpha$ - und  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung im Pulverdiagramm

Nr.	$d_{hkl}$ in Å	Int.	$\log \sin \alpha$ f. $\text{CoK}\alpha$
1.	10,90	s diffus	8,9135
2.	4,49	m	9,2997
3.	4,31	m	3179
4.	3,44	s	4158
5.	3,35	st diffus	4269
6.	2,58	m diffus	5402
7.	2,46	s	5602
8.	2,39	s	5736
9.	2,30	s	5901
10.	2,23	s	6024
11.	2,15	s—m diffus	6194
12.	2,04	ss	6418
13.	1,98	ss	6556
14.	1,82	m	6910
15.	1,74	s	7106
16.	1,58	s	7531
17.	1,54	m	9,7629
18.	1,50	m diffus	7754
19.	1,39	} m—st	8099
20.	1,38		8134
21.	1,29	s diffus	8402
22.	1,28	s	8441
23.	1,20	s—m	8711

Nomogramm von Illit für  $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung (Aufn.: 805/57)

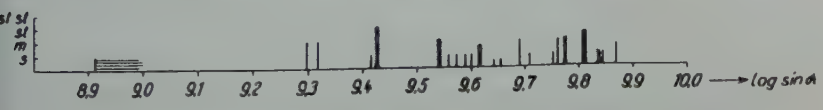


Abb. 8. Röntgenogramm vom „Tonstein“ Decazeville, 2. Probe.

### Zusammenfassung

Tonsteine finden sich in Kohlenflözen der verschiedensten Reviere aller Welt und nahezu in sämtlichen geologischen Formationen. Sie erscheinen in verschiedenen Gesteinstypen (37) und verdanken ihre Entstehung einer mehr oder weniger weit fortgeschrittenen Sedimentverwitterung im Bereich der Kohlenflözbildung (21). — In vorliegender Arbeit wurden verschiedene Tonsteine aus Kohlengebieten der Oststaaten der USA (Westfal B—D) untersucht, die der Tonsteingruppe mit Tonballenstruktur (pellet structure), dem kristallarmen dichten Tonsteintyp (Erda-Hagen-Tonsteine des Ruhrkarbons) sowie den „Übergangstonsteinen“ angehören. Diese Tonsteine sind sehr horizontbeständig und gelten als Leitlagen (persistent partings). Eine gewisse Horizontbeständigkeit wiesen auch gewisse Streifen von inertreichem und exinitreichem Durit auf.

Im ostaustralischen Kohlengebiet von Port Kembla/Neusüdwaales wurden im Wongawilli-Flöz (oberstes Perm) im Verlauf von kohlenpetrographischen Untersuchungen (34) zwei Tonsteinlagen entdeckt, die sich als Graupentonstein und Kristalltonstein erwiesen. Der im Stefan B in Flöz 1, Banel Est, Decazeville/Mittelfrankreich erscheinende „Gore marron“ ist kein echter Tonstein im eigentlichen Sinne, sondern ein „Übergangsgestein“, das sich aus Quarz, Montmorillonit sowie wahrscheinlich auch aus Kaolinit und Illiten aufbaut.

### Schriftumsverzeichnis

1. Hoehne, K., Auffindung neuer Tonsteinlagen im rheinisch-westfälischen Steinkohlengebiet und ihre Bedeutung für eine einheitliche Flözbezeichnung des Ruhrkarbons. *Decheniana* 105/106, Bonn 1951/52, S. 33—48.
2. Guthörl, P., Neue Beobachtungen und Feststellungen über das Vorkommen und die Ausbildung der Tonsteine des saar-lothringischen Karbons. *Gückauf* 85, 521—525 (1949).
3. Hartung, W., Feuerfeste Tone als Flözmittel im oberschlesischen Steinkohlengebirge, ihre Entstehung und stratigraphische Bedeutung. *Jb. Reichsamt f. Bodenf.* 63, 430—467 (1942). Berlin 1943.
4. Hoehne, K., Oberkarbonische Eisenerz- und Tonsteinbildungen im Waldenburger Bergbaugbiet (Niederschlesien) und ihre Bedeutung als Hilfsmittel für die Flözgleichstellung. Manuskript bei Geologische Landesanstalt. Berlin 1944.
5. Schüller, A., Die Tonsteine aus den Steinkohlenflözen von Dobrilugk und ihre Entstehung. *Heidelberger Beitr.* 2, 413—427 (1951).
6. Stutzer, O., Der Lehestreifen im Lehekohlenflöz des Zwickauer Steinkohlenbeckens. *Z. dtsh. geol. Ges.* 86, 468—473 (1934).
7. Teichmüller, M. u. R., Meyer, H., und Werner, H., Der erste Tonsteinfund im Aachener Revier und die Frage nach der Entstehung der Graupen- und Kristalltonsteine. *Geol. Jahrb.* 66, 723—736 (1952).
- 7a. Hoehne, K., Zur stratigraphischen Verbreitung der Ruhrtonsteine. *Bergbau-Rundschau* 4, 305—308 (1952).
8. Scheere, J., Nouvelle Contribution à l'étude des Tonstein du Terrain houiller belge. *Publ. Ass. Étud. Paléont. Bruxelles* 26, 1—52 (1956).

9. Ch alard, J., Les tonstein du bassin houiller du Nord de la France dans la région de Valenciennes. Ann. Soc. Géol. Nord, Lille, t. LXXI, 110—123 (1951).
- 9 a. Dalinval, A., et Dollé, P., Tonstein des assises de Vicoigne et Anzin; sur les Tonstein Faidherbe, Danube, Julia, Graziella. H.B.N.P.C., Laboratoire de Géologie, 1956.
10. de Maistre, M. J., Remarques sur la Stratigraphie du Stephanien. Rev. Ind. Min., Nr. 544, S. 271—288, St. Étienne 1949.
11. Kimpe, W. F. M., und K uyl, O. S., Tonsteinvorkommen im niederländischen Westfal A und B. Erscheint demnächst.
12. Orlov, A., Die Sedimente des Flözuges im Kladnoer Steinkohlenbecken. Mitt. Geol. Anst. Böhmen und Mähren **17**, 221—253 (Prag 1941).
13. Hoehne, K., Vorkommen einzelner Kaoliniten und -kristalle in Kohlenflözen. N. Jb. Geol. u. Pal. **100**, 1—10 (1954).
14. Schwezew, M. S., Petrographie der Sedimentgesteine. Moskau 1948.
15. Schüller, A., Briefliche Mitteilung.
16. Hoehne, K., Vorkommen von Krsitalltonstein und Quarzneubildungen in tertiären (?) Steinkohlenflözen von Oaxaca in Mexiko. Chemie der Erde **16**, 202—210 (1953).
17. Rogers, G. S., The Occurrence and Genesis of a Persistent Parting in a Coal Bed of the Lance Formation. Amer. J. Sci. **187**, 299—304. New Haven 1914,
- 17 a. Hoehne, K., Zur Neubildung von Quarz und Kaolinit in Kohlenflözen. Chemie der Erde **18**, 235—251 (1956).
18. Guthörl, P., Hoehne, K., und Schüller, A., Zur Tonsteinbildung in indischen Kohlengebieten. In Vorbereitung.
19. Teichmüller, M., Mikroskopische Beobachtungen an Tonsteinen und Quarzlagen der Zechen Sachsen und Westfalen. Glückauf **86**, 335 (1950).
- 19 a. Hoehne, K., Zur Tonsteinbildung in Kohlenflözen. N. Jb. Geol. u. Pal. Mh. **7**, 201—211 (1951).
20. Hoehne, K., Zwei charakteristische Tonsteinlagen in der Flözgruppe des unteren Hangendzuges (Westfal A) und ihre Bedeutung als Leitschichten im Waldenburger Bergbauegebiet (Niederschlesien). N. Jb. Geol. u. Pal. Mh. **7**, 212—222 (1951).
21. Guthörl, P., Hoehne, K., und Schüller, A., Monographie der Saartonsteine. I. Teil. Geologie, Berlin 1956, S. 695—755.
22. Stach, E., Vulkanische Aschenregen über dem Steinkohlenmoor. Glückauf **86**, 41—50 (1950).
23. Gothan, W., „KOHLE“ in Beyschlag-Krusch-Voigt: Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine, III. B., 1. Teil; Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1937.
24. Wanless, H. R., Studies of Field relations of Coal beds. Second conference of the origin and constitution of coal. Nova Scotia Department of mines Nova Scotia research foundation, June 18—20, 1952, pp. 148—180.
25. Karstrom, A., The clay minerals associated with bituminous coals. Univ. of Illinois, unpublished research report.
26. Hoehne, K., Zur Ausbildung und Genese der Kohlentonsteine im Ruhrkarbon. Chemie der Erde **17**, 6—28 (1954).
27. Hoehne, K., Entstehungsgeschichtliche Verwandtschaftsbeziehungen zwischen Quarzlagen, Gelgrauen- und Kristalltonsteinen in Kohlenflözen. Bergbau-Rundschau **5**, Nr. 9, S. 506—511 (1953).
28. Hoffmann, H., und Hoehne, K., Über das plastische Verhalten von Steinkohlen. Brennstoffchemie **35**, 202—211, 236—246, 269—275, 298—304 (1954).
29. Hoehne, K., „Sklerokoll“, ein neuer Bestandteil von Duriten und ähnlichen Bildungen. Geologie, Berlin **3**, 342—359 (1954).

30. Hoehne, K., Sekretvitrit. Geologie, Berlin 3, 560—574 (1954).
31. Ferrari, B., und Raub, J., Flözgleichstellung auf petrographischer Grundlage unter Benutzung einer neu aufgefundenen Leitschicht. Glückauf 72, 1097—1102 (1936).
- 31 a. Karmasin, K. W. v., Der Fazieswechsel in den Flözen Erda und Ägir aus dem Westfal C und B des produktiven Ruhrkarbons auf Grund mikropetrographischer Schlitzprobenuntersuchungen. Dissertation Univ. Bonn 1951.
32. Stach, E., Der Crassidurit, ein Hilfsmittel zur Flözgleichstellung im Ruhrkarbon. Geol. Jb. 69, 207—238 (Hannover 1954).
33. Hoehne, K., Zur Neubildung von Quarz in Kohlenflözen. N. Jb. Geol. u. Pal. 99, 209—222 (1954).
34. Hoffmann, H., und Hoehne, K., Die allochthone Permkohle von Stockheim/Oberfranken und die Driftkohlen der Gondwanaformation Australiens, Indiens und Südafrikas. Proceedings of the International Committee for Coal Petrologie 2, 211—222 (1956).
35. Guthörl, P., Die Tonsteinbänkechen in den Flözen Wahlschied und Schwalbach (Stefan A) des Saarkarbons und ihre Bedeutung für die Flözidentifizierung. Glückauf 91, 199—200 (1955).
36. Schüller, A., und Hoehne, K., Zur Ausbildung und Entstehungsgeschichte der „Gore“ im Kohlengebiet von St. Etienne. In Vorbereitung.
37. Schüller, A., Zur Nomenklatur und Genese der Tonsteine. N. Jb. Min. Mh. 5, 97—109 (1951).
38. Schüller, A., Über die Kaolinisierung von Feldspat und Glimmer bei der Bildung von Tonsteinen. Chemie der Erde 18, 48—55 (1956).

Anschrift des Verfassers: Dr. Karl Hoehne, Völklingen/Saar, Parkhausweg 37.

## Tafelerklärungen

### Tafel XII

Abb. 1. Sehr kleine prismatische und wurmförmige Kristalle von Kaolinit (hell) in feinstkörniger Tongrundmasse (dunkel). Blue band, Herrinflöz, Illinois/USA. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 2. Teilweise in Auflösung begriffene Kristalle von Kaolinit (weiß) neben Einschlüssen von Quarz (weiß, hohes Relief) in homophaner dichter Tongrundmasse (dunkel). Kristallarmer dichter Tonstein im Fireclayflöz, Hazard, Perry County, Kentucky/USA. Anschliff;  $v = 170$ .

### Tafel XIII

Abb. 3. Wurmkrystall von Kaolinit (hell) neben Einschlüssen von Quarz (weiß, hohes Relief) in dichter Tongrundmasse. Kristallarmer dichter Tonstein im Fireclayflöz, Hazard, Kentucky/USA. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 4. Prismatischer Kaolinitkrystall (weiß) mit neugebildetem Quarz (weiß, hohes Relief) in Zentralpartie, umgeben von kleineren Quarzeinschlüssen in homophaner Tongrundmasse. Kristallarmer dichter Tonstein aus dem Fireclayflöz, Hazard, Kentucky/USA. Anschliff;  $v = 170$ .

### Tafel XIV

Abb. 5. Kaolinitkrystall mit hohler Zentralpartie, deutliche Spaltbarkeit nach der Basis zeigend, im kristallarmen dichten Tonstein des Windrockflözes, Capuchin Creek, Scott County, Tennessee/USA. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 6. Splitterförmige Quarzeinschlüsse (weiß, hohes Relief) in homophaner Tongrundmasse (dunkel) mit Resten von Kaolinitkrystallen (weiß). Kristallarmer dichter Tonstein, Fireclayflöz, Hazard, Kentucky/USA. Anschliff;  $v = 170$ .



### T a f e l X V

Abb. 7. Langer nadelförmiger Quarzeinschluß (weiß, hohes Relief), umgeben von Lösungsresten kleiner Kaolinitkristalle (hell) in dichter Tongrundmasse. Kristallarmer dichter Tonstein, Fireclayflöz, Hazard, Kentucky/USA. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 8. Lange nadelförmige und kurze splitterförmige Einschlüsse von Quarz (weiß, hohes Relief) neben weitgehend fortgelösten Kaolinitkristallen (hell) in homophaner Tongrundmasse (dunkel). Kristallarmer dichter Tonstein aus dem Windrockflöz, Scott County, Tennessee/USA. Anschliff;  $v = 170$ .

### T a f e l X V I

Abb. 9. Feine pflanzliche Zellstrukturen mit Gefäßtracheiden (weiß), eingebettet in homophane Tongrundmasse (dunkel), umgeben von vereinzelten Quarzeinschlüssen (weiß, hohes Relief). Kristallarmer dichter Tonstein, Fireclayflöz, Hazard, Kentucky/USA. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 10. Vorwiegend neugebildeter Quarz (weiß, hohes Relief) in dichter Tongrundmasse (dunkel). Kieselsäurereicher Übergangstonstein aus dem unteren Kittanningflöz, Brookville, Jefferson County, Pennsylvania/USA. Anschliff;  $v = 170$ .

### T a f e l X V I I

Abb. 11. Neugebildeter Quarz (grau, hohes Relief) in dichter Tongrundmasse (dunkel). Übergangstonstein, unteres Kittanningflöz, Brookville, Pennsylvania/USA. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 12. Wurmformige und prismatische Kaolinitkristalle (hell) in dichter Tongrundmasse (dunkel). Kristalltonstein W<sub>1</sub>, Wongawillflöz, Grube 2, Port Kembla/Ostaustralien. Anschliff;  $v = 170$ .

### T a f e l X V I I I

Abb. 13. Partie von Inertdurit mit Kerbensklerotium (links, weiß) und Aggregat von Sklerokoll (rechte Bildseite; weiß). Mattkohlenstreifen im Leatherwoodflöz, Leatherwood, Perry County, Kentucky/USA. Anschliff unter Öl;  $v = 272$ .

Abb. 14. Sklerokoll wie Abb. 13. Anschliff unter Öl;  $v = 700$ .

### T a f e l X I X

Abb. 15. Pflanzliches Zellgewebe mit sehr dünnen Zellwänden (weiß) und Vitritschliere (hell), eingebettet in feinstkörnige Tongrundmasse (dunkel). Graupentonstein W<sub>2</sub>, Flöz Wongawilli, Grube 2, Port Kembla/Ostaustralien. Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 16. Gröber zelliges, teilweise zusammengedrücktes pflanzliches Zellgewebe (weiß), ausgefüllt mit feinstkörniger Tongrundmasse (dunkel). Randzone des Graupentonsteins W<sub>2</sub>, Flöz Wongawilli, Port Kembla/Ostaustralien. Anschliff;  $v = 170$ .

### T a f e l X X

Abb. 17. Randpartie des Graupentonsteins W<sub>2</sub>, Wongawillflöz, Port Kembla/Ostaustralien, mit feinstkörnigen Tongraupen (dunkel) in der Kohle (weiß) und vereinzelten Quarzkörnern (grau, hohes Relief). Anschliff;  $v = 170$ .

Abb. 18. Quarzneubildungen (weiß, hohes Relief) verdrängen kohlige Pflanzenreste (teils hell, teils dunkel) im „Gore marron“ (Übergangstonstein) von Flöz 1, Banel Est, Decazeville/Zentralfrankreich. Die ursprüngliche Pflanzenzellstruktur ist bis zu gewissem Grade noch erkennbar. Anschliff;  $v = 170$ .

[Aus dem Institut für Bodenkunde der Albert-Ludwig-Universität  
Freiburg (Direktor: Prof. Dr. R. G a n s s e n)].

## Einige Bodenentwicklungsstadien aus Eruptivgesteinen des nordwestlichen Kaiserstuhles

Von **H. Harth**, Freiburg/Br.

### I. Mitteilung

#### 1. Voraussetzungen für die Bodenbildung

##### Geographische Lage der Limburg

Die Limburg, im Nordwesten des Kaiserstuhles gelegen, ragt als kaum 90 m hoher, sich nordost-südwest erstreckender, fast vollständig bewaldeter Hügel aus der Rheinebene heraus. Im Westen wird das kleine Gebirgsmassiv durch einen Steilrand gegen den Rhein hin abgegrenzt, während im Norden weniger steile Hänge vorhanden sind. Im Osten und Süden ist ein allmählicher Übergang zu den nächsten kleineren Eruptivkegeln festzustellen. Im südwestlichen Teil bildet eine verhältnismäßig kleine Fläche eine Art von Hochebene, die nach Osten zu in eine kammartige Ausbildung übergeht. Morphologisch kaum wahrnehmbare Dobel bilden das Kleinrelief.

##### Klima

Durch seine besonders günstige klimatische Lage am Rande des oberelsässischen Trockengebietes herrschen dort in einem sonst humid-feuchteren Klima, lokal beschränkt, Klimaabläufe, die eine etwas aridere Note besitzen. Hohe mittlere Jahrestemperatur von 10° C und relativ geringe winterliche Niederschläge sind vermutlich die Hauptursachen des trockeneren Klimas, hinzu kommen noch meist aus Südwest wehende Winde, die zusätzlich für eine hohe Verdunstung sorgen. Durch die Steilheit des Reliefs bedingt, fließt ein Großteil der Regenmenge sehr schnell oberflächlich ab, so daß nur Bruchteile der Niederschläge aus den obengenannten Gründen für die Bodendurchfeuchtung verbleiben. Durch die relativ hohe Trockenheit wird an besonders exponierten Stellen unter Ackernutzung sogar eine steppenartige Bodenbildung gefördert (25).

### V e g e t a t i o n

Das Untersuchungsgebiet ist durch seine fast natürliche Vegetation, meist Eichen-Hainbuchenwald, mit einer artenreichen Strauch- und Grasflora ausgezeichnet. Extensive Waldwirtschaft ließ einen lichten, buschartigen und sehr verunkrauteten Wald entstehen, der in der noch kultivierten Landschaft wie eine von Menschenhand fast unberührte natürliche Vegetationsoase wirkt. So ist es hier am ehesten möglich, natürliche Bodenbildung zu studieren. Neben atlantischen Florenelementen sind vereinzelt solche des wärmeren, mediterranen Bereiches zu finden, die einen Hinweis auf ein etwas trockeneres Klima geben. Bei der Vernichtung der natürlichen Vegetationsdecke wird die Trockenheit des Bodens durch die hohe Verdunstung verstärkt und es können sich sogar Pflanzen ansiedeln, die sonst nur in arid-kontinentalen Steppengebieten verbreitet sind.

### G e s t e i n

Petrographisch setzt sich die Limburg aus einem eruptiven Kern mit einzelnen tertiären Mergeln, meist als Zwischenlagen, und dem Löß als eine mehr oder weniger mächtige Deckschicht zusammen. Durch die geringe Erosion ist der Löß noch weitgehend im gesamten Untersuchungsgebiet zu finden. Nur an einigen wenigen Stellen bilden die Eruptivgesteine das an der Oberfläche anstehende bodenbildende Gestein. Der Löß besitzt, trotz der Waldbedeckung, noch einen hohen Karbonatgehalt bis zur Oberfläche.

Die Effusiva sind äußerst basenreiche, schlacken- oder tuffartige Gesteine, die neben Olivin, Augit, Hornblenden, Feldspäten und ihre Vertreter noch Magnetit in größerer Menge enthalten. In den reichlich vorhandenen Hohlräumen hat sich eine Schicht von Aragonit und Kalzit abgesetzt. Dazu kommen Zeolithe, die für die Bodenbildung eine weitere wichtige Komponente darstellen. Zwischen den einzelnen Lavaströmen liegen mehr oder weniger stark veränderte Mergel, die ebenfalls einen sehr hohen Gehalt an Erdalkalien und Karbonaten besitzen. Oftmals bildet eine mehrere Zentimeter mächtige Schicht von reinem, weißem, mehligem Kalziumkarbonat die Grenze zwischen unverändertem Löß und Gestein. Treten kalkhaltigere Partien des Gesteins an die Oberfläche, so können sich sogar echte Rendzinen auf den eigentlichen Eruptiva bilden, die sich in ihrer Dynamik nur wenig oder fast nicht von den Kalkrendzinen unterscheiden. Vielleicht besitzen erstere durch den primär höheren Anteil an silikatischen Mineralien eine größere Fruchtbarkeit, Plastizität und höheren Tongehalt. Die blasenartige und hohlraumreiche Gesteinsmasse ist von vielen Spalten durchsetzt. Auf diesen können Atmosphärrillen weit in den Gesteinskörper vordringen und eine schnelle und tiefgründige Verwitterung verursachen.

Nach S c h n e i d e r h ö h n stammen die großen Kalziumkarbonatmengen der Limburgitgesteine aus Exhalationen des erlöschenden Vulkans. Sie durchsetzen gleichmäßig das sehr hohlraumreiche Gestein und haben sich hier in Drusen abgelagert. Teilweise wurde angenommen, daß der Karbonatgehalt aus Verwitterungslösungen von überlagernden, kalkhaltigen Sedimenten stammt; was aber bei den riesigen Mengen nicht der Fall sein kann, da hierfür eine sehr mächtige Sedimentschicht und schnelle Verwitterung notwendig gewesen wären.

Bei dieser Arbeit sollen Bildungsstadien auf den kalkhaltigen Eruptivgesteinen besprochen werden. Zu diesem Zweck wurden einige Profile an einem Nordwesthang unter gleichen bodenbildenden Faktoren eingehend untersucht. Als Vergleich dient ein sehr mächtiger, fruchtbarer Boden auf Löß.

## 2. Die einzelnen Ausbildungsstadien, ihre morphologische und chemische Analyse

### Profil 1

#### Die morphologischen Merkmale

Der A-Horizont besitzt eine dunkelgrauschwarze bis schwarzgraue Farbe, in feuchtem Zustand geht sie in ein tiefes Grauschwarz über. Gute Krümelung und starkes Bodenleben sind neben der großen Mächtigkeit dieses Profils auf Löß für die Bodenbildung kennzeichnend. Die Durchwurzelung ist über den ganzen Horizont sehr stark ausgebildet. Die Feuchtigkeit nimmt im A-Horizont von oben nach unten etwas zu und hört im A/C-Horizont vollständig auf. Darunter folgt ein 25 cm mächtiger, schmutziggrauer bis beigefarbener, ebenfalls gut durchwurzelter und gekrümelter Horizont. Die reichlich vorhandenen Regenwurmgänge sind mit dunklem Humusboden angefüllt. Die starke Durchmischung läßt eine genaue Abgrenzung der einzelnen Unterhorizonte nicht zu. Darunter folgt der unverwitterte, sehr kalkhaltige, schmutzig graugelbe bis strohgelbe Löß. Einzelne Wurzeln und Tiergänge dringen noch weit in den Löß vor.

Hohe Basizität und ein bis zur Oberfläche reichender Kalkgehalt sind Kennzeichen einer etwas stärkeren Aridität des Klimas. Der größte Teil der oberflächlich entfernten Karbonate scheint der Auswaschung anheimgefallen zu sein, nur ein kleiner Prozentsatz dürfte von der Vegetation aufgenommen werden. Trotz der auswaschenden Tendenz ist ein typischer Anreicherungshorizont nicht vorhanden. Der geringe Humusgehalt besitzt unter Waldvegetation eine starke Färbkraft (grauschwarze Bodenfarbe) und wird bis jetzt überall dort angetroffen, wo das Klima durch erhöhte Trockenheit sich bemerkbar macht. In all diesen Gebieten ist der Kalkgehalt noch nicht vollkommen aus dem Oberboden entfernt. Vielleicht bestehen gewisse Beziehungen zwischen Klima, Kalk- und Humusgehalt. Wahrscheinlich können sich



hier bevorzugt besonders stabile und äußerst stickstoffreiche Huminstoffe bilden, die für die Fruchtbarkeit dieser Böden von großer Bedeutung sind. Da ferner noch die C/N-Verhältnisse unter 10 liegen, war es nicht verwunderlich, wenn von verschiedenen früheren Autoren auf Steppenbodenbildung hingewiesen wurde (25, 29).

Wie sich aber gezeigt hat, treten im Gehalt an freien Oxyden und in der Umtauschkapazität gewisse Unterschiede gegenüber dem echten Steppenboden auf. Wenn in den obersten Horizonten dennoch eine hohe Umtauschkapazität vorhanden ist, so liegt das einmal an der günstigen Humusform und zum anderen an der hohen Austauschfähigkeit der gelartigen Oxyde von Eisen, Silizium und Aluminium. Diese vermögen durch ihre große Oberfläche beträchtlich umzutauschen. Trocknet der Boden sehr stark aus, so wird durch die starke Schrumpfung der vorhandenen Gele (Ausflockung) eine Abnahme der Umtauschkapazität eintreten. Ein Versuch mit demselben bei 100° C getrocknetem Boden bestätigte diese Annahme. Die Umtauschkapazität ging bis zu einem Drittel zurück. Die hohen Gelgehalte verleihen dem Boden eine gewisse Verlehmung, die sich bei der morphologischen Betrachtung schwach bemerkbar macht. Ebenfalls wurde der Einfluß von geflockten Eisen-, Aluminium- und Siliziumverbindungen auf die Krümelung beobachtet (24).

Die nun folgenden drei Profile gehören dem gleichen Bodentyp an und sollen daher gemeinsam, sowohl in ihrer Morphologie wie in ihren chemischen Untersuchungsergebnissen, besprochen werden. Um die Grundsätzlichkeit dieser Entwicklungsstadien noch besser charakterisieren zu können, wurden Dünnschliffanalysen und qualitative Untersuchungen der freien Oxyde ausgeführt.

### Die morphologischen Merkmale

Der A-Horizont schwankt zwischen 30—35 cm; er ist dunkelgrauschwarz bis schwarz. In feuchtem Zustand ist er schwarz und nur noch in den obersten Zentimetern gut gekrümelt. Nach unten wird der Horizont dichter und lehmiger, erhärtet bei stärkerer Austrocknung steinartig, wobei Schwundrisse auftreten, die eine polyedrische Struktur erzeugen. Der Humusgehalt nimmt etwas zu und es bildet sich vor allem beim Profil III eine dünne Streudecke. Die Umsetzung der organischen Substanz ist wegen der leichten und schnellen oberflächlichen Austrocknung gehemmt, so daß bei weniger basengesättigten Böden schlechtere Humusformen auftreten. Als Humusform liegt ein guter bis mäßig guter Mull vor. Trotz der Verlehmung sind in dem gesamten A-Horizont noch erdartige Merkmale zu erkennen. Das zoogene Bodenleben beschränkt sich vorzugsweise auf den A-Horizont und hier wieder mehr auf die erdigen Stellen. Reicher Regenwurmbesatz sorgt für eine gute Durchmischung der organischen Bodenkomponente mit der anorganischen. In den kalkfreien Partien des A-Hori-

Profil- bez.	Hori- zont	Tiefe in cm	pH-Wert		CaCO <sub>3</sub>  %	Humus  %	C  %	N  %	C
			H <sub>2</sub> O	KCl					
Lim- burg I	A <sub>1</sub>	0— 35	7,8	7,3	6,5	3,5	2,1	0,24	
	A <sub>2</sub>	35— 55	8,2	7,4	11,9	2,2	1,3	0,15	
	A <sub>3</sub>	55— 75	8,3	7,5	20,9	1,8	1,0	0,12	
	A/C	75—100	8,4	7,6	32,4	1,0	0,6	0,08	
	C	100 →	8,5	7,7	38,2	0,7	0,4	0,06	

zontes treten dünne, weiße Überzüge von ausgeflocktem Silizium auf. Die Durchwurzelung ist gut. Der Horizont ist von dem unterlagernden scharf abgesetzt.

Der A/B-Horizont besitzt im Durchschnitt eine Mächtigkeit bis zu 30 cm, ist meist schmutzig graubraun bis hellocker gefärbt. Im feuchten Zustand treten die Farben etwas kräftiger und meist dunkler in Erscheinung. Die Krümelung ist auf Kosten einer stärkeren Verlehmung fast ganz verschwunden. Nur dort, wo eine intensivere Durchwurzelung auftritt, sind in ihrem Gefolge Vererdungen festzustellen. Die braunen Lehmfarben treten immer stärker in Erscheinung und gehen besonders im untersten Teil des Horizontes in ein kräftiges Ocker bis Rostbraun über. Dichtes Gefüge und häufiges Auftreten von Schwundrissen, die bei intensiverer Austrocknung schwach säulige Absonderungen der Bodenaggregate hervorrufen, können so stark erhärten, daß sie mit einem Spaten nur schwer zu zerkleinern sind. Diese ungünstigen, physikalischen Eigenschaften lassen das Bodenleben gegenüber dem A-Horizont auf ein Minimum herabsinken. Die durchschnittlich größere Feuchtigkeit führt zu einer stärkeren Verwitterung und Verlehmung. Einzelne, mit einer starken Verwitterungsrinde umgebene Gesteinsbrocken durchsetzen den ganzen Horizont, sie schwimmen in einer feinen Grundmasse und verleihen ihm ein porphyrisches Gefüge. Beträchtlicher Humusgehalt und gute Durchwurzelung zeigen eine gewisse Zugehörigkeit zum A-Horizont. Die Humusform ist ein guter bis sehr guter Mull.

Der B-Horizont ist ebenfalls ähnlich ausgebildet. Er besitzt eine durchschnittliche Mächtigkeit von 15 cm. Seine Farbe ist in trockenem Zustand grellocker bis rostbraun, mit einem Stich ins Rötlichbraune. In den Profilen, wo Kalziumkarbonat nachgewiesen wurde (II und III), tritt eine Krümelung auf, dagegen ist bei völliger Karbonatfreiheit eine noch intensivere Verlehmung festzustellen. Schwundrisse mit säuliger Absonderung sind hier die vorherrschenden Struktureigenschaften. Geringer Humusgehalt und mäßige Durchwurzelung sind weitere charakteristische Merkmale dieser sich entwickelnden, braun-

/100 g Boden		T-Wert nicht oxydiert i. Gesamt- boden	Korngrößenverteilung in % vom Gesamtboden				
O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Kies- Gruß- fraktion > 2 mm	Grob- sand- fraktion 2—0,2 mm	Fein- sand Frkt. 0,2—0,02 mm	Schluff- fraktion 0,02— 0,002 mm	Ton- fraktion < 0,002 mm
5	493	19	0,5	9,0	63,5	23,8	3,2
0	272	14	0,1	6,9	66,3	21,9	4,8
5	571	11	0	3,0	60,8	24,6	11,6
7	555	6	0	2,5	66,9	21,1	9,5
8	—	n. b.	0	0,8	58,1	26,0	15,1

lehmartigen Bodentypen. Das zoogene Bodenleben scheint nicht mehr bis in diesen Horizont vorzudringen. Größere Gesteinsbrocken sind auch hier wieder zu finden, sie besitzen eine noch stärkere gelblich-braune Verwitterungsrinde als im A/B-Horizont, die bis zu ½ cm Dicke anwachsen kann. Nach oben erfolgt scharfe Horizontabgrenzung, während nach unten ein allmählicher Übergang festzustellen ist.

Der B/C-Horizont ist nur bei zwei Profilen (II und IV) ausgebildet und besitzt eine Mächtigkeit von 25—30 cm. Seine Farbe ist hellbraun bis schmutziggrau und besonders in den obersten Teilen noch deutlich rostbraun. Die lehmige Ausbildung geht auf Kosten einer schwachen Krümelung etwas zurück, da in diesen Horizonttiefen der Karbonatgehalt noch nicht vollständig ausgewaschen ist. Vereinzelt können besonders an alten Wurzelkanälen dünne Kalküberzüge beobachtet werden. Ebenso sind einzelne Eisenkonkretionen feststellbar, die auf eine Eisenwanderung, wenn auch nur in geringem Maße, hindeuten. Die Durchwurzelung ist spärlich und das zoogene Bodenleben scheint ebenfalls verschwunden zu sein.

Wo größere Kalkmengen noch vorhanden sind, so bei den Profilen II und III, kann deutlich ein B/Ca-Horizont beobachtet werden. Er besitzt hellgelbbraune bis schmutzigweißgraue Farbe. Die braune Lehmfarbe geht stark zurück und ist nur noch im obersten Horizontteil kräftiger ausgebildet. Gute Krümelung und stärkere Trockenheit sind die augenscheinlichsten Merkmale dieses Horizontes. Der Anteil an unverwittertem Gestein nimmt beträchtlich zu und kann so weit anwachsen, daß er den ganzen Horizont ausfüllt. Um die einzelnen Gesteinstrümmer hat sich eine dicke Kalkmycelschicht gebildet, die im Extremfall den gesamten Horizont mehr oder weniger fest verbacken kann. Entlang von Wurzelkanälen dringt der B/Ca-Horizont oft taschenförmig noch weit in das stark zerrüttete Gestein vor. Darunter folgt ein typischer Ca-Horizont. Er besteht in der Hauptsache aus reinem Kalk und zeigt wenig andere Komponenten. Lehmige Anteile sind ganz verschwunden, nur an einigen Stellen wurden mehr unverwitterte Gesteinstrümmer beobachtet. Seine Mächtigkeit beträgt im

Profil- bez.	Hori- zont	Tiefe in cm	pH-Wert		CaCO <sub>3</sub>  %	Humus  %	C  %	N  %	C/ N
			H <sub>2</sub> O	KCl					
Lim- burg II	A	0—15	7,4	6,7	1,0	4,0	2,3	0,22	10
	A/B	15—30	7,5	6,9	7,2	1,9	1,1	0,12	9
	B	30—45	7,9	7,1	15,0	1,2	0,7	0,07	9
	B/C	45—75	8,2	7,3	10,9	0,7	0,4	0,07	6
	B/Ca	75—100	8,2	7,4	33,7	0,4	0,2	0,04	5
	Ca	100 →	8,2	7,5	67,0	n. b.	n. b.	—	n.
Lim- burg III	A	0—5	6,2	5,4	0	6,7	3,9	0,32	12
	A/B	5—40	6,3	5,9	0	2,5	1,4	0,13	10
	B	40—65	7,1	6,6	1,7	0,8	0,4	0,06	7
	B/Ca	65—85	7,8	7,2	34,6	0,1	0,06	0,03	2
	Ca	85 →	8,2	7,4	71,7	n. b.	n. b.	—	n.
Lim- burg IV	A	0—30	7,5	6,2	0	2,0	1,2	0,12	9
	A/B	30—55	7,1	6,2	0	1,3	0,8	0,10	7
	B	55—70	6,9	6,0	0	0,6	0,4	0,05	6
	B/C	70—95	7,0	6,3	0	0,6	0,4	0,05	7

Durchschnitt oftmals nur einige Zentimeter und steigt im Maximum auf 5—10 cm an.

In fast allen Profilen ist ein verschieden gut ausgebildeter C<sub>1</sub>-Horizont (Fragipan-Horizont nach Kubiëna) ausgebildet. Besonders schön zeigt sich dieser Horizont bei Profil IV. Er besteht aus einer dichten, erdigen, mit dem Messer zu bearbeitenden Masse, die noch das Gesteinsgefüge besitzt. Die Farbe ist weißgrau-violett und geht in ein grünliches Grau über. Einzelne kleinere Gesteinsstückchen sind überall zu finden. Dort, wo der Horizont nicht so schön ausgebildet ist, ist die Fragipanbildung meist um die Gesteinsbrocken herum zu beobachten.

Unter dem Fragipanhorizont schließt sich der C<sub>2</sub>-Horizont an. Auf den Spalten dringen vereinzelt Atmosphärrillen noch tief ein und erzeugen eine starke Verwitterungsrinde auf dem Gestein. Starke Zerstückelung der Lava begünstigt eine tiefgreifende Zersetzung. In den Hohlräumen hat sich eine dicke Kruste von Kalk abgesetzt. Ebenfalls auf Spalten reichert sich das von der Oberfläche durch die Verwitterung herausgelöste Kalziumkarbonat an. Vereinzelt kann an besonders großen Spalten eine leichte Tonbildung beobachtet werden. Die Mächtigkeit dieses Horizontes kann bis zu einigen Metern betragen.

Die morphologische Analyse zeigt uns einen gewissen Gesteins-einfluß, der bei weiterer Entwicklung des Bodens immer mehr zurückgedrängt wird, bis schließlich das Gestein als bodenbildender Faktor



100 g Boden		T-Wert nicht oxydiert i. Gesamt- boden	Korngrößenverteilung in % vom Gesamtboden				
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$		Kies- Gruß Fraktion > 2 mm	Grob- sand Fraktion 2—0,2 mm	Fein- sand Fraktion 0,2—0,02 mm	Schluff- fraktion 0,02— 0,002 mm	Ton- fraktion < 0,002 mm
2	3080	44,5	2,0	26,6	59,9	9,6	1,9
0	2024	40,5	16,8	31,4	42,8	8,1	0,9
2	2088	27,5	22,1	31,8	33,5	10,8	1,8
0	1344	25,5	31,4	31,9	25,1	9,3	2,3
0	1216	25,5	53,3	33,5	9,9	2,5	0,8
4	760	n. b.	0,1	20,7	51,3	19,5	8,4
2	2232	47,5	0,5	27,7	56,3	11,1	4,4
2	2464	41,5	32,8	30,8	28,1	6,0	2,3
2	3048	46,5	61,9	23,4	10,9	3,3	0,6
0	2592	39,5	59,2	24,2	11,1	4,5	1,0
0	664	n. b.	28,2	11,5	23,3	30,9	6,1
8	1760	31,0	0	12,5	63,5	19,3	4,7
8	2056	31,0	0,2	14,9	58,5	19,9	6,5
6	2520	34,0	7,9	57,7	26,3	6,7	1,4
2	2304	36,0	46,7	32,7	14,7	4,9	1,0

keine oder nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Daher werden die anderen bodenbildenden Faktoren wie Klima und Vegetation stärker hervortreten. Die nun zu besprechende chemische Analyse der Profile soll den Grad der Verlagerung aufzeigen und die gemachten Beobachtungen im Gelände erhärten. Neben den angeführten Bestimmungen wurden qualitative Untersuchungen angestellt über die verschiedenen starke Löslichkeit der Kieselsäure und der freien Oxyde.

In allen Profilen, mit Ausnahme der beiden obersten Horizonte von Profil III, liegen die pH-Werte um oder etwas über dem Neutralpunkt. Trotz teilweiser Karbonatauswaschung ist hier auf Grund der stärkeren Aridität des Klimas und dem hohen Basennachlieferungsvermögen des verwitterten Muttergesteines keine nennenswerte Bodenversauerung festzustellen. Damit gleichlaufend können in der Humusqualität größere Unterschiede nicht beobachtet werden. Der Boden ist durch seinen hohen Basengehalt sehr gut gepuffert, wie aus den Pufferungskurven des  $\text{CaCO}_3$ -freien Profils Nr. IV hervorgeht. Sowohl nach der sauren, wie nach der basischen Seite hin, werden die verschlechternden Komponenten so stark abgepuffert, daß sie keinen großen Einfluß auf die Basizität ausüben können. Der Humusgehalt und die in großer Menge vorliegenden freien Oxydhydrate von Eisen, Aluminium und Silizium bewirken eine solch gute Pufferung, da sie zur Flockung bzw. zur Lösung große Laugen- oder Säuremengen verbrauchen. Dieser günstige Einfluß der hydratisierten Oxyde im Boden auf die Pufferung

und den pH-Wert des Bodens wurde schon mehrfach festgestellt (und soll einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben).

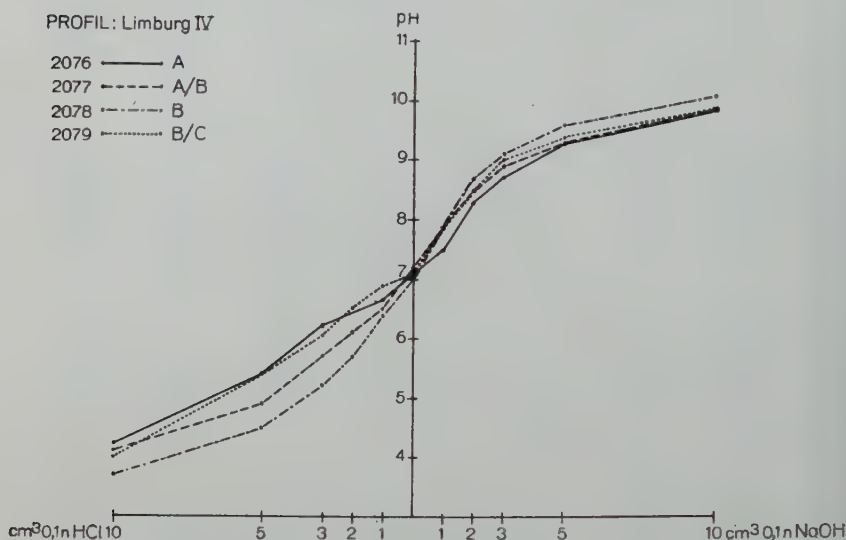


Abb. I.

Die freien Karbonate im Boden unterliegen im Durchschnitt als erste der Auswaschung. Ursprünglich waren in allen Profilen bis zur Bodenoberfläche große Kalkmengen vorhanden. Diese wurden, je nach Feuchtigkeitsgehalt, herausgelöst und in den tieferen Unterboden verlagert, wo sie in Form von Konkretionen auftreten. An Hand der Karbonatherauslösung läßt sich in den drei Profilen der Wasserhaushalt feststellen. Da alle Profile nahe beieinanderliegen, und die Niederschläge überall gleich sind, Grundwasser aber nicht zur Verfügung steht, muß zur Klärung der verschiedenen Feuchtigkeitsstufen das Relief mit herangezogen werden.

Im Profil I und II reichen die Karbonatmengen noch bis zur Bodenoberfläche. Hier verursacht das etwas steilere Relief ein schnelleres Abfließen des Niederschlages. Die Durchfeuchtung ist daher nicht so intensiv und nur von kurzer Dauer, gute Drainage sorgt für schnelle Wegführung des Bodenwassers. Bei Profil III sind die Karbonate oberflächlich herausgelöst und haben sich im untersten Teil des Profiles angereichert, wo sie einen dichten Kalkhorizont bilden. Gegenüber den vorher beschriebenen Profilen muß hier eine größere Feuchtigkeit vorhanden sein, die diese stärkere Lösungsintensität verursacht. Ein etwas flacheres Relief läßt das Bodenwasser nur langsam abfließen und trägt somit zu einer längeren und intensiveren Durchfeuchtung bei. Hinzu kommt noch ein größerer Oberhang, durch den sich eben-

falls beträchtliche Wassermengen ansammeln. Hier können vor allem die kalten Schmelz- und Regenwässer stärker lösend wirken.

Im Profil IV wird das Relief noch etwas flacher, daher ist die Durchfeuchtung hier am längsten und stärksten. In der Tat läßt sich schon morphologisch an diesem Profil eine stärkere Verlehmung feststellen, die nur dann auftreten kann, wenn die Karbonate restlos entfernt sind. So können sich, durch die Durchfeuchtung bedingt, Humusmengen ansammeln, die nicht mehr so günstige C/N-Verhältnisse aufweisen wie bei den „trockenen“ Profilen. Wenn im Profil IV die C/N-Verhältnisse trotz der größeren Feuchtigkeit günstiger als im Profil III sind, so dürfte das von einzelnen, am Oberhang gelegenen Lößinseln herrühren. Hier werden immer karbonathaltige Wässer aus dem Oberhang den A-Horizont etwas stärker und günstiger beeinflussen. Bei Profil III ist dies nicht der Fall, daher haben sich auch hier bevorzugt die ungünstigeren Humusformen ausgebildet. Der Feuchtigkeitsgehalt scheint meines Erachtens für die Basenauswaschung und bei der Entwicklung dieser lehmartigen Stadien eine besonders wichtige Rolle zu spielen. Auf Südseiten gelegene Profile, wo noch die ganzen Karbonatmengen erhalten sind, ist keine Lehmbildung zu beobachten. Dort treten in erster Linie schwarzgefärbte, gut gekrümelte, rendzinaartige Böden auf.

Die Humusgehalte scheinen unter Wald besonders niedrig. Der Karbonatgehalt dürfte hier allein nicht verantwortlich sein, da wir bei ähnlichen Böden in etwas feuchterem Klima höhere Humuswerte feststellen konnten. Wahrscheinlich beruht die geringe Humusmenge auf einer starken Mineralisation durch direkte Sonneneinstrahlung und einem hohen bakteriellen Humusabbau. Bei allen bis jetzt untersuchten Bodentypen unter ähnlichen klimatischen Verhältnissen wurden ebenfalls äußerst geringe Humuswerte ermittelt (9).

Hohe  $R_2O_3$ -Werte zeugen von einer schnellen Verwitterung des silikatischen Gesteins. Bis jetzt war wegen des zu hohen Kalkgehaltes in den drei Profilen eine Tonbildung nur beschränkt möglich, so daß ein Großteil der gelösten Fe- + Al- + Si-Verbindungen vermutlich in Gelform vorliegen und mit verdünnten Säuren leicht herausgelöst werden können. Durch eine weniger extreme Austrocknung sind diese Verbindungen reversibel, sie sind im Winter und Frühjahr meist hydratreicher und im Sommer sowie Herbst hydrärmer. Diese verschiedene Konsistenz zeigt sich einmal in der Bodenfarbe durch einen rötlichen Schimmer und zum anderen in der Umtauschkapazität. Die Gele haben die Eigenschaft, in entwässertem Zustand nicht so stark umzutauschen, während bei genügender Hydratisation die Sorbtion ansteigt. Trocknet man den Boden bei 50°, so sinkt die Umtauschkapazität gegenüber dem lufttrockenen Boden stark ab. Der günstige Einfluß der Fe-, Al- und Si-Verbindungen im Boden ist bei der Frage der Umtauschfähigkeit nicht zu leugnen. Die Gele sind nur wenig in den



tieferen Profiltteilen ausgeflockt, da meist noch genügende Feuchtigkeit im Boden vorhanden ist. Nur in größeren Trockenperioden kann es auch an der Limburg vorkommen, daß es zur allgemeinen Flockung kommt. Limonitische Eisenkonkretionen sind mikroskopisch klein und selten. Dagegen treten Umhüllungen von Kalkkörnern und Augite mit einer dicken Limonitschicht häufiger auf. Diese läßt sich leicht ablösen, während eine einmal entwässerte Konkretion nur wenig durch die angewandten Reagenzien (nHCl-Lösung) angegriffen wurde.

Die wieder ausgeschiedenen Si-Verbindungen überziehen in den tieferen Schichten besonders alte Wurzeln und verwitterte Gesteinstrümmer mit einer weißen, mehlartigen, hauchdünnen Schicht. Alles deutet darauf hin, daß das Silizium als erstes in Bewegung gerät, während sich Fe und Al noch etwas länger in den obersten Profiltteilen halten können. Diese hohen  $R_2O_3$ -Gehalte verleihen dem Boden seine große Quellbarkeit. Sehr leicht kommt es wegen der vorhandenen großen Plastizität zu Verdichtungen des Bodens und zu einer Sonderung des feinen und groben Materials. Damit gleichlaufend wird der Humus oft zu schlechteren Formen umgewandelt.

### 3. Die Mikromorphologie der Entwicklungsstadien

Im A-Horizont zeigt sich eine gute Durchmischung von Humus mit der anorganischen Komponente. Die oftmals nur wenig zersetzte organische Substanz läßt Fraßspuren von Milben und anderen Bodentieren erkennen. Entlang den verrotteten Wurzeln kann eine stärkere Verwitterung festgestellt werden, dichtes Gefüge mit einzelnen Fließstrukturen ist hier kennzeichnend. Zwischen dieser dichten Grundmasse schwimmen noch viele, wenig verwitterte Minerale, wie Feldspäte, Augite usw. Die leicht zersetzlichen Olivine sind fast ganz umgewandelt und durch Eisenoxydabscheidung an den Rändern zu erkennen. Die stärkere Zersetzung nahe den Wurzelgängen dürfte auf die hohe Löslichkeit der Gerbsäure zurückzuführen sein. Das Eisenoxydhydrat liegt im A-Horizont meist in geflockter Form vor. Die einzelnen dunkelbraunen Limonitabsonderungen besitzen einen diffusen Übergang, der dem Schliff eine eigenartige Färbung verleiht. Neben den hellockerfarbenen, lehmigen Partien treten reichlich dunkelockerfarbene, erdige Stellen auf. Größere Verlagerungen scheinen noch nicht vorzukommen. Ein Teil der Regenwurmgänge ist mit einer dicken Schicht von ausgeflocktem Eisenhydroxyd ausgekleidet. Die noch reichlich vorhandenen idiomorphen Minerale verleihen dem Boden eine pegmatitisch-granitische Mikrostruktur, oftmals sind nur die wenigen Hohlräume von feinen Gefügeelementen ausgefüllt.

In dem unterlagernden A/B-Horizont ist die Schliffarbe grell-ocker- bis rostbraun. Vereinzelt sind dunkelbraune Stellen zu erkennen, die durch das ausgeflockte Eisenoxydhydrat erzeugt werden. Stärkere



Verwitterung ließ den hohen Anteil an noch gut erkennbaren Mineralen zurückgehen und an ihre Stelle traten tonig-lehmige Bestandteile. Wenn im A-Horizont noch ein schwammig, erdiges Gefügebild vorhanden war, ist hier ein typisch dichtes, mit einzeln auftretenden kantigen Aggregatbildungen zu beobachten, auch Fließstrukturen werden häufiger. Die noch vereinzelt vorhandenen Minerale sind von einem dicken Verwitterungshof umgeben, der eine helle, gelblichbraune Farbe besitzt. Das Schlicfbild muß als porphyrisch angesehen werden, da in der dichten Grundmasse nur wenige, große Mineralkörper liegen. Neben dem geringen Humusgehalt, der sich oft auf Ausscheidungen der Bodentiere beschränkt, sind nur vereinzelt vorkommende Eisenoxydhydratausflockungen weitere Charakteristika.

Der B-Horizont besitzt ähnliches Gefüge, wie der A/B-Horizont, nur treten hier vereinzelt Konkretionen von Limonit auf, die auf eine gewisse Verlagerungstendenz in den feuchten Teilen des Profils schließen lassen. Der Schliff besitzt eine helle ocker- bis rostrote Farbe. Die Verwitterung ist noch etwas weiter fortgeschritten und läßt die Umrisse der wenig vorhandenen Minerale erkennen. So besitzt dieser Schliff eine pseudoporphyrische Struktur. Die Fließstrukturen treten ebenfalls stärker hervor, während die erdigen Stellen nur dort zu finden sind, wo Kalziumkarbonatkristalle auftreten, die teilweise von einer dickeren Brauneisenkruste umhüllt sind. An einzelnen Stellen kann eine deutliche Wiederausscheidung der Kieselsäure festgestellt werden. Ob es sich bei den winzigkleinen Quarzkriställchen, die ganz selten beobachtet werden, um sekundäre Bildungen oder um eingewehte Partikelchen handelt (aus dem Löß stammend), ist hier nicht mit Sicherheit festzustellen. Die Möglichkeit der sekundären Quarzbildung scheint mir an dieser Stelle wahrscheinlicher, als die Annahme von angewehten oder angeschwemmten Quarzteilen. Berücksichtigt man das dichte Gefüge und das ganz seltene Auftreten, so erscheint eine andere Erklärung vielleicht etwas unwahrscheinlich, da das Gestein keine freie Kieselsäure enthält. Zieht man die hohe Löslichkeit und die starke Anreicherung der gelartigen Verbindungen in Betracht, so dürfte die sekundäre Quarzbildung nicht ganz ausgeschlossen sein.

Der darunterliegende B/C- und Ca-Horizont ist teilweise so stark mit kleinen Kalkkriställchen durchsetzt, daß sie bis zu zwei Drittel des Bodenraumes ausfüllen. Hier treten die Fließstrukturen und Verlehmungserscheinungen fast ganz zurück. Wird aber eine ältere Wurzel ausgeschnitten, so können dieselben Beobachtungen gemacht werden wie in den überlagerten Horizonten. Die Verwitterung scheint nur wenig fortgeschritten zu sein, da es zu einer stärkeren Anreicherung von idiomorphen Gesteinsmineralen kommt. Wurzelgänge sind mit einer dickeren Schicht ausgeflockten Brauneisens ausgekleidet. An den Mineralen treten dünne, sehr scharf abgesetzte Verwitterungszonen auf, die durch ihre hellbraunen Farben besonders deutlich hervor-

treten. Durch den hohen Karbonatgehalt wird in diesen Horizonten wieder eine stärkere krümelige Ausbildung erzeugt, wobei naturgemäß Fließstrukturen ganz zurücktreten. Alle gelartigen Verbindungen flocken hier meist wegen der großen Basizität und der hohen Trockenheit aus.

Der  $C_1$ -Horizont (Fragipan nach K u b i e n a) ist besonders schön bei Profil IV ausgebildet. Eine weiche teigig grauviolette bis grünliche, beigefarbene Masse bildet die Bodensubstanz. Die Mineralien sind der Form nach vollständig erhalten (aber wie aufgeführt als weiche erdige Masse). Lamellenartige Feldspäte, Augite und Hornblenden neben stark umgewandelten Olivinen bilden die Mineralkomponenten des Schliffes. In den mehr karbonathaltigen Partien treten diese Erscheinungen ebenfalls auf, sind aber dort nicht so schön zu erkennen, da es sich nur um kleine Partien handelt, die oftmals von Kalziumkarbonat umschlossen sind.

Der  $C_2$ -Horizont gibt einen Aufschluß über das stark zerrüttete, aber wenig verwitterte Eruptivgestein. Hier sind nur die Olivine und einzelnen Feldspäte in der Nähe von Spalten und hauchdünnen Klüften stärker zersetzt. Ebenfalls kann an diesen Stellen beginnende Lehm- bildung erkannt werden. Der hohe Karbonatgehalt füllt die blasigen Hohlräume in Form eines dichten Kristallfilzes fast vollständig aus.

Die Profile zeigen mikromorphologisch ebenfalls, je nach Entwicklungsgrad, eine starke erdige Ausbildung. In den karbonathaltigen Profilen ist ein relativ schwacher Lehmcharakter zu erkennen. Das Gefüge ist weniger dicht, die gelartigen Eisen- und Siliziumverbindungen sind größtenteils ausgeflockt, während die peptisierten Verbindungen, wie schon erwähnt, in der Nähe von Wurzeln stärker in Erscheinung treten. Alle in den Schliffen vorkommenden Minerale besitzen eine vollständige idiomorphe Ausbildung, die besagt, daß eine Wanderung hangabwärts nicht oder nur geringfügig gewesen ist. Auf Grund des Magnetitgehaltes könnte man den Erosionsgrad eines jeden Profiles bestimmen. Da vor allem die leichteren Bestandteile am ersten weggetragen werden, muß sich der schwere Magnetit zwangsläufig in den obersten Zentimetern des Bodenprofils anreichern. Eine geringfügige Anreicherung ist an allen Profilen festzustellen. Meines Erachtens darf aber dieses Kriterium nicht überbetont werden, da eine solche Anreicherung keinen allzu starken Abtrag zur Folge haben kann. Vermutlich ist hier die Erosion nicht stärker als in den anderen Gebieten unter natürlicher Vegetation und gleichem Klima. Die Bodenbildung kann durch so geringe äußere Einflüsse wahrscheinlich nicht wesentlich gestört werden.

Die unterschiedliche Gesteinsbeschaffenheit ließ von Anfang an eine Differenzierung der Bodenentwicklung erwarten. Da es sich um Entwicklungsstadien handelt, ist der Gesteinfluß noch dominierend. Bei den Böden auf Löß wird im allgemeinen eine mächtige Ausbildung

beobachtet, geringer Humusgehalt und ein enges C/N-Verhältnis sind weitere Merkmale einer Bodenbildung, wie sie unter Laubwald nicht oder nur selten vorkommt. In klimatisch gleichen Gegenden besitzen diese Böden eine anders geartete Dynamik, auch ist dort ein durch den Menschen besser bewirtschafteter Wald zu finden. So kann man an der Limburg einmal klimatische Faktoren und zum anderen die noch wenig gestörte Vegetation für die eigenartige Bodenbildung verantwortlich machen. Unter Acker und Weide würde sich wahrscheinlich ein Boden entwickelt haben, der mehr steppenartige Merkmale besitzt. Daher ist es nicht verwunderlich, wenn frühere Autoren diesen Boden trotz Waldbedeckung als Schwarzerde bezeichneten. Ich möchte nicht ganz so weit gehen, obwohl analytisch sehr günstige Ergebnisse erhalten wurden, daß man von einem Boden mit steppenartigen Merkmalen sprechen könnte. Diesen Typ müßte man als einen rendzinaartigen Boden bezeichnen, der etwas nach der trockenen Seite hin verändert ist.

Die auf den Eruptivgesteinen des Kaiserstuhls vorkommenden Böden lassen sich in verlehmtene Typen, die dem Braunlehm nahe stehen und in Böden unter Buschwald mit A/C-Profil gliedern. Die letzteren wurden mit verschiedenen Namen belegt, die aber nie ganz befriedigend waren. So waren es einmal „Melanized Soils“ und zum anderen „Schwarzerden des Waldes“. Da aber die schwarze Farbe nicht überall dominiert, werden sie treffender als „dunkle Buschwaldböden mit A/C-Profil“ bezeichnet (nach G a n s s e n). An der Limburg sind beide Bodentypen nur untergeordnet vertreten. Dort kommen neben den bereits erwähnten rendzinaartigen noch Entwicklungsstadien vor, die der „Terra fusca“ (nach K u b i e n a) am nächsten stehen. Das eigenartige Gestein mit seinem hohen Kalkgehalt und dem günstigen Klima ließ einen scharf horizontierten Boden entstehen, der schwarzbraunen A-Horizont, ocker-roströten B-Horizont und einen C<sub>1</sub>-Fragipan-Horizont besitzt. Analytisch wäre dieser Boden, was Humus, C/N-Verhältnis, Kalkgehalt und Azidität betrifft, ohne weiteres zu den rendzinaartigen zu rechnen. Hohe R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werte und ein beginnendes Wandern von Fe, Al in den A/B-Horizont, sowie seine hohe Quellfähigkeit und die starke Verlehmung weisen schon oberflächlich betrachtet auf einen anderen Bodentyp hin. Alle weiteren, hier nicht noch einmal aufgeführten morphologischen und mikromorphologischen Merkmale deuten auf einen „terra fuscaartigen“ Boden hin. Wenn auch das endgültige Entwicklungsstadium noch nicht erreicht, in dem die erdigen Merkmale nicht mehr vorherrschen und der relativ große Skelettanteil weitgehend zersetzt ist, so lassen sich jetzt schon die terra fusca-artigen Merkmale nicht übersehen. Ist der Kalkgehalt weitgehend entfernt, treten verlehmtene, weiter fortentwickelte Typen auf. Ist der Karbonatgehalt bis zur Oberfläche erhalten, sind wohl die roströten Übergangshorizonte, wie z. B. der A/B-Horizont, gut



erkennbar ausgebildet, aber die Verlehmung läßt sich dort nur schwer nachweisen und analytisch in dem hohen Anteil an freiem Eisen- und Aluminiumoxyd erkennen. Die ebenfalls in großer Menge vorhandene freie Kieselsäure in leicht löslicher Form scheint etwas schneller zu wandern als die anderen Gele. Näheres soll weiteren Veröffentlichungen vorbehalten bleiben.

Trotz einer nicht zu verkennenden Aridität des Klimas herrschen auch an der Limburg die „Entbasungen“ an der Bodenoberfläche bei weitem vor, obwohl diese Vorgänge nur klein gegenüber Böden im feuchten Klima sind, werden sie ausreichen, um ungünstigere Humusformen und stärkere Verlehmungen zu erzeugen. Daher scheint es heute noch fraglich, solch „gute“ Böden bereits einem „schlechteren“ Bodentyp zuzuordnen. Aber wie bei allen Übergangs- und sonstigen Entwicklungsstadien können die günstigeren Eigenschaften des besseren und fruchtbareren Bodens weitgehend erhalten sein, während die morphologischen und anderen Merkmale schon charakteristische Eigenschaften des Bodens besitzen, zu dem hin die Entwicklung bzw. Umwandlung geht. Dies trifft bei den beschriebenen Profilen weitgehend zu. Der Bodentyp läßt sich nach eingehender Untersuchung als „terra fusca-artig“ bis „erdiger Braunlehm“ bezeichnen.

#### 4. Zusammenfassung

Das im Nordwesten des Kaiserstuhls gelegene Vulkanmassiv der Limburg stellt in geologischer Hinsicht eine gewisse Abnormität dar. Die Eruptivgesteine sind sehr kalkhaltig und besitzen keine freie Kieselsäure, daher wurden sie schon eingehend petrographisch und mineralogisch erforscht. Mergel und eine noch verhältnismäßig mächtige Lößschicht sind die weiteren Gesteine, die wegen ihrem ebenfalls hohen Karbonatgehalt einen besonders günstigen Boden erwarten lassen. Extensive Waldwirtschaft erhielt an der Limburg noch weitgehend die natürliche Vegetationsdecke. Es ist ein buschartiger Eichen-Hainbuchenwald mit einer artenreichen Strauch- und Grasflora. Die besonders günstige Lage der Limburg am Rande des oberelsässischen Trockengebietes ließ eine Bodenbildung erwarten, die morphologisch und genetisch denen der echten Trockengebiete ähnelt. Geringe jährliche Niederschläge und eine hohe mittlere Jahrestemperatur erzeugen eine gewisse Aridität, die noch durch die meist wehenden Südwestwinde verstärkt wird. So konnte auf Löß ein sehr mächtiger humusarmer Boden analysiert werden, der einem Steppenboden gleicht. Aber auf Grund der auf ihm stockenden natürlichen Waldvegetation läßt sich dieser, bis zu 1 m mächtige Boden nicht in die Klasse der Steppenböden einreihen, sondern muß zu den rendzinaartigen gestellt werden.

Die etwas verlehmteten Typen auf den silikatreichen, blasigen Limburgitgesteinen besitzen ebenfalls noch eine optimale Fruchtbar-



keit, enges C/N-Verhältnis und eine hohe biologische Aktivität. Alle diese Merkmale weisen auf eine Bodenbildung hin, wie wir sie sonst nur in den trockensten Teilen des Oberrheintals finden. Obwohl die verlehmteten Typen nur Übergangsstadien darstellen, werden wir vermutlich keine echten Lehme bekommen, da die klimatischen Faktoren die Lehm Bildung auf ein Minimum herabdrücken. Vermutlich wird sich hier ein terra fusca-artiger Boden entwickeln, der einen erdigen A-Horizont besitzt. Zu echten limonitischen Konkretionsbildungen wird es wegen fehlender Feuchtigkeit meist nicht kommen. Die Eisenverbindungen flocken daher reversibel bis irreversibel aus und verleihen besonders dem A-Horizont sein schwammig erdiges Gefüge. Nur dort, wo die Gesteinsbeschaffenheit für eine Braunlehm Bildung günstiger ist (geringerer Kalkgehalt), scheint es zur stärkeren Abscheidung von Eisenoxydhydrat zu kommen und eine intensivere und reichliche Tonbildung sorgt für ein dichtes, bei Trockenheit mit Schwundrissen versehenes Gefüge, das neben den anderen Kriterien ein sicheres Zeichen der Braunlehm Bildung darstellt. Im Oberrheintal werden auf Grund der günstigen klimatischen Voraussetzungen in erster Linie terra fusca-artige Böden auftreten, die durch ihren rostbraunen bis rostroten B-Horizont im Anschnitt dem Beschauer schon von weitem entgegenleuchten.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, dürfen nicht allein bodeneigene Kriterien für die Charakterisierung eines Bodentyps ausschlaggebend sein, sondern es müssen auch die bodenbildenden Faktoren berücksichtigt werden. Gerade die letztgenannten können einen Boden auf das Entscheidendste beeinflussen und sehr stark zur Veränderung beitragen. Fast jeder Bodentyp ist charakteristisch für eine bestimmte Landschaft. So ist im südlichen Oberrheintal und auf weiten Teilen des Kaiserstuhls der Kalksteinbraunlehm vorhanden.

### Literaturverzeichnis

1. Blanck, E., Die Mediterran-Roterde (Terra rossa). Handb. Bodenlehre **3**, Berlin 1930.
2. Ders., Untersuchungen über rezente und fossile Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutschlands usw. Süddeutsche Roterdebildung auf Muschel- und Jurakalk. Chem. Erde **15**, 170—298 (Jena 1943).
3. Frei, E., Morpholog., chem. u. kolloidchem. Untersuchungen sub. alp. Weiden. Waldböden d. Rendzina u. Podsolserie. Ber. Schweiz. Bot. Ges. **54**, 267—346 (1944).
4. Ganssen, R., Bodengeographie. Stuttgart 1956.
5. —, Beiträge zur Problematik deutscher Mittelgebirgsböden, insbesondere der Braunerde. Z. Pflanzenern., Düng., Bodenkd **63**, 55 (1953).
6. —, Zur Abhängigkeit der Bodenbildung vom Gestein in Deutschland. Allg. Forst- u. Jagdzeit. **125**, 273 (1954).
7. Ganssen, R., u. Mitarbeiter, Beiträge zur Kenntnis der Böden des Oberrheingrabens und der angrenzenden Gebiete. Z. Pflanzenern., Düng., Bodenkd **76**, H. 1, 121 (1957).
8. Glinka, K., Die Typen der Bodenbildung. Berlin 1914.

9. Harth, H., Beiträge zur Kenntnis der Steppen- und steppenähnlichen Böden des Oberrheintals. Diss., Freiburg/Breisgau 1956.
10. Joffe, J. S., Pedology. New Brunswick, N. J., 1936.
11. Knaust, W., Über Sole von Eisenhydroxyd und Manganhydroxyd in ihrer Beziehung zur Bildung sog. Schutzrinden und des Laterits. Chem. Erde **4**, 529—550 (1930).
12. Kubiena, W., Ein Bodenmikroskop für Freiland und Laboratoriumgebrauch. Bodenkundl. Forschung **3**, 91—102 (1932).
13. —, Beiträge zur Kenntnis des Gefüges kohärenter Bodenmassen. Bodenkd. u. Pflanzenern. **2**, 1—23 (1936/37).
14. —, Mikropedology. Ames, Ia, 1938.
15. —, Beiträge zur Bodenentwicklungslehre, Entwicklung und Systematik der Rendzinen. Bodenkd. u. Pflanzenern. **24**, 108—119 (1943).
16. —, Inhalt und Aufgaben der Bodenkunde als Naturwissenschaft. Mitt. Geogr. Ges. **86**, 306—318 (Wien 1943).
17. —, Gefügeuntersuchungen an tropischen u. subtropischen Rotlehm. Beitr. z. Kolonialforschung **3**, 48—58 (1943).
18. —, Beiträge zur Bodenentwicklungslehre: Der Kalksteinbraunlehm (Terra fusca) als Glied der Entwicklungsserie der mitteleuropäischen Rendzina. Bodenkd. u. Pflanzenern. **35**, 22—45 (1944).
19. —, Bodenentwicklungslehre: Bildung und entwicklungsgeschichtliche Stellung der Terra rossa. Vervielfältigtes Manuskript, Wien 1945.
20. —, Wesen und Metamorphose der Humusbildung. Vervielfältigtes Manuskript, Wien 1945.
21. —, Entwicklungslehre des Bodens. Wien 1948.
22. —, Über die Braunlehmrelikte des Atakor. Erdkunde **9**, H. 2, 115—132 (Bonn 1955).
23. Laatsch, W., Dynamik der deutschen Äcker- und Waldböden. Dresden 1954.
24. McIntyre, D. S., The Effect of Free Ferric Oxide on the Structure of Some Terra Rossas and Rendzinas Soils. J. Soil Sci. **7**, Nr. 2, 203—206 (1956).
25. Ostendorff, E., Die Bodenprovinzen Südwestdeutschlands. Umschau-dienst **5**, Heft 3, 30 (Hannover 1955).
26. Reifenberg, A., Die Entstehung der Mediterran-Roterde (Terra Rossa). Kolloid.-chem. Beih. Berlin 1929.
27. Stebut, A., Lehrbuch der allgemeinen Bodenkunde. Berlin 1930.
28. Stremme, H., Die Böden Deutschlands. Handbuch d. Bodenlehre V, S. 394, f. Berlin.
29. —, Über die Steppenböden des Rheinlandes mit Beiträgen von K. Schlacht. Chem. Erde **3**, H. 1, 1—28 (1928).

Anschrift des Verfassers: Dr. H. Harth, Freiburg i. Br., Institut für Bodenkunde der Albert-Ludwig-Universität.

# Über Metabolite und ihre Kennzeichnung durch das Gefüge

Von **Rudolf Vogel**, Göttingen

Mit 5 Abbildungen im Text und Tafel XXI—XXVI

(Mitteilung aus dem Metallographischen Laboratorium der Universität Göttingen.)

Nur ein Teil der uns bekannten Eisenmeteoriten hat ein „normales“ Gefüge, alle übrigen, anscheinend die Mehrzahl, zeigen in ihrem Gefüge gewisse Veränderungen. Derartige Eisen werden nach Fr. Berwerth<sup>1)</sup> als *Metabolite* bezeichnet. Vielfach sind diese Veränderungen durch Erhitzung von Menschenhand erzeugt worden. Die guten Festigkeitseigenschaften sowie die Oxydationsbeständigkeit von Fundstücken aus meteorischen Nickeleisen mußten ja einen Anreiz bilden, sich dasselbe nutzbar zu machen, wovon die im Orient häufigen, aus Meteoreisen geschmiedeten Waffen zeugen. Aber auch zu anderen Gebrauchszwecken sind Klumpen aus Meteoreisen erhitzt worden. So wird von Rafriüti berichtet, daß es auf einem Bauernhof im Winter erhitzt wurde, um so jahrelang die Viehtränke und anschließend die Betten zu erwärmen.

Es müssen aber auch Temperatureinwirkungen in Betracht gezogen werden, die schon, bevor der Meteorit auf die Erde gelangte, im Welt-raum stattgefunden haben können. Hierauf wird später noch einzugehen sein.

Frhr. C. von Reichenbach<sup>2)</sup> hat als erster im Jahre 1858 bemerkt, daß das meteorische Gefüge in der Brandzone, der dünnen Oberflächenschicht, welche sich beim Fluge des Meteoriten durch die Erdatmosphäre stark erhitzt, verändert ist: die Neumannschen Linien sind verschwunden und es hat sich im Kamazit eine mikroskopische Körnung ausgebildet. Diese Veränderungen sind später von Fr. Berwerth und G. Tammann<sup>3)</sup> hinsichtlich ihrer Ent-

<sup>1)</sup> Über die Metabolite, eine neue Gruppe der Meteoreisen. Akad. Anz. Akad. Wissensch. Wien, Nr. 13 (1904).

<sup>2)</sup> Poggend. Ann. C III, 640 (1858).

<sup>3)</sup> Sitzgsber. ksl. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. CXX, Abt. I (1911).

stehungsbedingungen systematisch untersucht worden. Eine weitere eingehende Untersuchung von G. T a m m a n n und W. F r ä n k e l <sup>4)</sup> befaßt sich mit dem Verschwinden des W i d m a n s t ä t t e n s c h e n Gefüges beim Erhitzen von Proben des Damara- und Tocolaeisens. Weitere z. T. schon bekannte Umwandlungsercheinungen, welche beim Erhitzen an Oktaedriten sowie an Hexaedriten und Ataxiten auftreten, sind in einer Reihe von Arbeiten des Verfassers näher untersucht und an Hand der betreffenden binären und ternären Zustandsdiagramme verständlich geworden, auch gelang es, dieselben an synthetischen Legierungen nachzubilden<sup>5)</sup>.

Nachdem somit die wichtigsten Umwandlungsercheinungen des meteorischen Gefüges und die Temperaturgebiete ihrer Entstehung bekannt sind, dürfte es wünschenswert erscheinen, davon (unter Ausschluß der durch Oxydation beim Fall oder später entstandenen chemischen Veränderungen) eine zusammenfassende Darstellung zu geben, um auf dieser Grundlage alle bekannten, durch besondere Temperatureinwirkungen veränderte Meteoreisen als Metabolite zu kennzeichnen und sie den Meteoreisen mit normalem Gefüge als besondere Gruppe gegenüberzustellen.

Wenn von Veränderungen des meteorischen Gefüges die Rede sein soll, so muß zunächst eine Entscheidung darüber getroffen werden, was man als „Normalgefüge“ anzusehen hat. Da die uns bekannten Veränderungen durch Wiedererhitzung und schon innerhalb von Stunden erzeugt werden können, wird man als normal diejenigen Gefügezustände definieren, welche wir als das Ergebnis einer ungestörten und viel langsameren Abkühlung unter angenähert gleichen, uns aber nicht näher bekannten Bedingungen betrachten dürfen. Von diesen Bedingungen läßt sich nur soviel sagen, daß sowohl extrem hohe Drucke als auch extrem lange Abkühlungszeiten unwahrscheinlich sind, erstere wegen des Verschwindens der  $\delta$ - $\gamma$ -Umwandlung bei rund 18 000 kg/qcm und der Verschiebung der  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung zu den tiefen Temperaturen großer Reaktions-

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem. **60**, 416 (1908).

<sup>5)</sup> a) Über die Struktur der Eisen-Nickel-Meteorite. Z. anorg. Chem. **142**, 194 (1925).

b) Über die Strukturformen des Meteoreisens und ihre Beeinflussung durch Umwandlung und beigemengten Phosphor. Abh. Ges. Wiss. Göttingen XII, 2 (1927).

c) Eine umfassendere Deutung der Gefügeerscheinungen des Meteoreisens durch das Zustandsdiagramm Eisen-Nickel-Phosphor. Abh. Ges. Wiss. Göttingen III, 6 (1932).

d) Über Troilit. Chem. Erde **15**, 371 (1945).

e) Über Rhabdit u. Schreibersit. N. Jahrb. Mineral. **84**, 327 (1952).

f) Gefügeformen des Meteoreisens. N. Jahrb. Mineral. **83**, 23 (1951).

g) Über Daubreélith. N. Jahrb. Mineral., Heft 8, 175 (1950).



Gefügefolge im System Fe—Ni bei Abkühlung aus der Schmelze bis auf Raumtemperatur

4—6% Ni (Hexaedrite)	7—14% Ni (Oktaedrite)		> 14% Ni (Ataxite)
	$\delta$ - $\gamma$ -Hypothese	$\gamma$ - $\alpha$ -Hypothese	
$\delta$	$\delta$ als unigraner Dendrit	$\delta$	—
$\delta + \gamma$	$\delta + \gamma$ als W-Struktur, durch P stabilisiert	$\delta + \gamma$	—
$\gamma$	$\gamma$ Kamazit ( $\delta$ ) von Taenit unabhängig in $\gamma$ umgewandelt	$\gamma$ (unigran)	$\gamma$
$\alpha + \gamma$ (als Eutektoid)	$\alpha + \gamma$ Kamazit Taenit + (Eutekt.) Eutektoid	$\alpha + \gamma$ als W-Struktur	$\alpha + \gamma$ (als Eutektoid)
$\alpha$ (unigran)	$\alpha + \gamma$ Kamazit Taenit + (unigran) Eutektoid		
stabil	instabil		stabil (ab 18% Ni)

träglichkeit bei über 50 000 kg/qcm<sup>6</sup>), letztere wegen der unvollständigen Trennung von Silikat und Eisen in den Pallasiten und Siderolithen, welche im Zustand von Emulsionen kristallisiert sind.

Einen allgemeinen Überblick über den normalen Werdegang des meteorischen Gefüges gewinnt man mit Hilfe des Zustandsdiagrammes der Eisen-Nickellegierung (Abb. 1). In der obenstehenden Tabelle sind die Gefügezustände, welche nach Abb. 1 aus der Schmelze bei der Abkühlung auftreten sollten bzw. tatsächlich erreicht werden, verzeichnet. Die kurz als  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  bezeichneten Gefügebestandteile sind Mischkristalle wechselnden Ni-Gehaltes. Die ältere Bezeichnung  $\delta$  statt  $\alpha$  dient hier und später zur Unterscheidung der beiden von 1400° und 900° ausgehenden Umwandlungen.

Wie uns die obige Übersicht zeigt, bedingen die Umwandlungen des Eisens bei 1400° und 900° bei der Abkühlung des Nickel-Eisens bis zu einem Ni-Gehalt von 12% einen mehrmaligen Wechsel zwischen 1- und 2phasigem Gefüge, darüber hinaus jedoch, weil sich

<sup>6</sup>) R. Vogel und Th. Heumann, Über die Bildungsmöglichkeiten der Widmanstätten'schen Struktur des meteorischen Eisens unter hohem Druck. Nachr. Akad. Wissensch. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 123 (1946).

hier die  $\gamma$ -Phase direkt aus der Schmelze bildet, nur einen einmaligen.

Das Gleichgewichtsgefüge für Raumtemperatur zeigen die aus einem unigranen  $\alpha$ -Mischkristall bestehenden Ni-armen Hexaedrite, außerdem die Ni-reichen „dichten“ Ataxite, mit mehr als 18% Ni, welche durch ein 2phasiges Gefüge, das mikroskopisch  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid, charakterisiert sind (vgl. S. 159). Instabil hingegen ist das bei mittleren Ni-Gehalten als Widmanstätten'sche Struktur ausgebildete  $\alpha$ - $\gamma$ -Gefüge der Oktaedrite, dessen weitere Umwandlung in den bei Raumtemperatur stabilen 1phasigen  $\alpha$ -Zustand infolge Reaktionsträgheit ausgeblieben ist.

Auf Grund dieser allgemeinen Orientierung ergeben sich als Kennzeichen des Normalgefüges:

1. Der unigrane Zustand der Hexaedrite und des Kamazit in den Oktaedriten.
2. Das Eutektoid der Ni-reichen „dichten“ Ataxite.
3. Das Fehlen von Auflösungserscheinungen infolge von Wiedererhitzung an den accessorischen Bestandteilen Troilit, Schreibersit, Rhabdit, Daubreëolith und Cohenit.

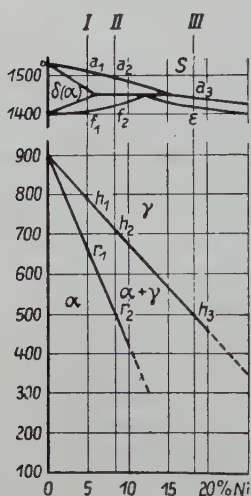


Abb. 1.  
Die Umwandlungen der  
Fe—Ni-Mischkristalle.

Die durch Temperatureinwirkungen entstehenden Gefügeänderungen können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- A. Veränderungen infolge der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlungen, nämlich:
  - a) Das Verschwinden des Widmanstätten'schen Gefüges.
  - b) Das Verschwinden der Neumann'schen Linien.
  - c) Die Körnung des Kamazits und Taenits.
  - d) Das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid.
  - e) Das Zwillingsfetzengefüge.
- B. Veränderungen der accessorischen Gefügebestandteile:
  - f) Troilit.
  - g) Schreibersit und Rhabdit.
  - h) Daubreëolith.
  - i) Cohenit.

Die Gefügeänderungen werden nachstehend in der obigen Reihenfolge behandelt.

### A. Veränderungen infolge der $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung<sup>5a), b), c)</sup>

- a) Die Auflösung des Widmanstätten'schen Gefüges

Die auffallendste durch Erhitzen von meteorischen Eisen bewirkte Veränderung ist das Verschwinden des W-Gefüges. Der wesentliche

Vorgang dabei ist die Auflösung des Ni-reichen Taenit (13—33% Ni) in dem Ni-armen Kamazit (4—6% Ni), was sich im Gefügebild durch eine Verbreiterung und Diffuswerden der Taenitlamellen bemerkbar macht. Im Endzustand der Auflösung sind alle Konzentrationsunterschiede verschwunden, das Gefügebild zeigt, wie das künstliche Ni-Eisen ein einfaches mikroskopisches Korngefüge, dessen Rückverwandlung in die ursprüngliche Trias Kamazit-Taenit-Plessit, obwohl die Umwandlung nach dem Zustandsdiagramm reversibel sein sollte, bisher nicht geglückt ist.

Als Beispiel für Metabolite mit partieller Umwandlung des W-Gefüges seien hier angeführt die Eisen von Seneca River (Taf. XXI, Abb. 1), Charlotte (Taf. XXI, Abb. 2) und N'Goureyrna (Taf. XXI, Abb. 3). In Seneca River ist die Körnung im Kamazit deutlich ausgebildet, das W-Gefüge aber noch im wesentlichen erhalten. Letzteres erscheint im Charlotte (Taf. XXI, Abb. 2) nur noch schattenhaft, die Körnung ist feiner und erst unter dem Mikroskop erkennbar. In N'Goureyrna (Taf. XXI, Abb. 3) ist die Umwandlung weiter fortgeschritten, der Taenit stark verbreitert und verwaschen, an Stelle der Körnung findet man hier das Umwandlungseutektoid (vgl. Abschnitt d). Das Hammond-Eisen, wo von dem W-Gefüge nur noch schwache Reste erkennbar sind, die Körnung mikroskopisch ausgebildet ist, kann als Beispiel nahezu vollständiger Umwandlung gelten. Für die Umwandlungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur seien als Beispiel die Ergebnisse von Fränkel und Tammann<sup>4)</sup> an dem Ni- und P-armen Damaraeisen (7,8% Ni und 0,03% P) angeführt. Nach 7 Std. bei 1000° waren die Anfänge der Körnung und die Verbreiterung des Taenit bemerkbar geworden, nach weiteren 15 Std. hatte sich die Körnung deutlich ausgebildet, und die ursprüngliche Trias Kamazit-Taenit-Plessit war nur noch verwaschen und undeutlich erkennbar.

Viel beständiger gegen Erhitzung als das phosphorarme Damaraeisen erweist sich das von Boeke und Rinne untersuchte P- und C-reiche El Inka-Eisen<sup>7)</sup>. Hier war trotz der viel höheren Temperatur von 1300° nach 14 Std. die Umwandlung noch recht wenig fortgeschritten. Die Ursache ist der höhere (mit 0,23% rund achtfache) Gehalt an Phosphor (und Kohlenstoff). Phosphor ist ein ebenso regelmäßiger Begleiter des meteorischen Eisens wie Nickel. F. Heide weist mit Recht darauf hin, daß die wirklichen P-Gehalte der Meteoreisen im Durchschnitt vielfach höher sein müssen als die analytisch gefundenen, weil die sehr weitläufig und unregelmäßig zerstreuten Ausscheidungen von Schreibersit und Rhabdit durch die geringen Mengen der Analysesubstanz nur unvollständig erfaßt wurden. Die Wirkung des dem Meteoreisen beigemengten Phosphors besteht einerseits in einer Ver-

<sup>7)</sup> N. Jahrb. Mineral., Festband 227 (1907).

zögerung der Einstellung des Gleichgewichtes, andererseits verändert er die Gleichgewichtsverhältnisse selbst in entscheidender Weise.

Zum Verständnis muß das ternäre Zustandsdiagramm Fe-Ni-P herangezogen werden. Maßgebend sind hier vor allem die in Abb. 2—4 wiedergegebenen Schnitte, welche den Einfluß des Phosphors für konstante Ni-Gehalte von 5% (Hexaedrite), 8% (Oktaedrite) und 18% (Ataxite) veranschaulichen. Hierzu ist zu bemerken, daß schon in den binären Fe-Ni-Legierungen die Gleichgewichtsverhältnisse mit steigenden Ni-Gehalten und bei tieferen Temperaturen durch starke Verzöge-

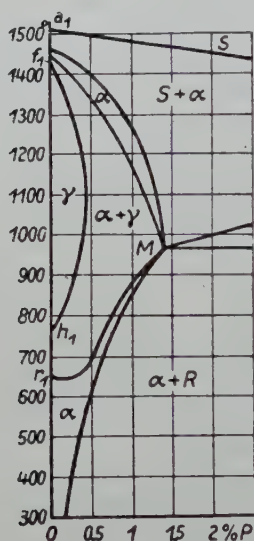


Abb. 2. 5% Ni (Hexaedrite).

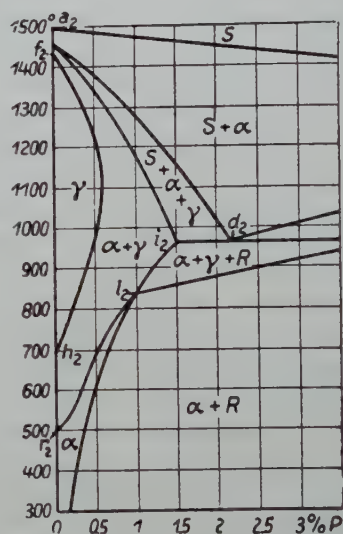


Abb. 3. 8% Ni (Oktaedrite).

Abb. 2, 3, 4. Schnitte durch das räumliche Zustandsdiagramm Fe—Ni—P bei konstanten Ni-Gehalten von 5, 8 und 18%.

rung der Gleichgewichtseinstellung unübersichtlich werden. In Abb. 1—4 sind die Gleichgewichtsverhältnisse auf Grund neuerer Nachprüfungen des Verf.s mit langen Glühzeiten dargestellt. Das Ergebnis bezüglich des Verlaufes der  $\alpha$ — $\gamma$ -Umwandlung im System Fe—Ni mit Phasentrennung schließt sich den früher von T. Kasé und später von Owen und Sully erhaltenen im wesentlichen an<sup>8)</sup>. Es ist zu beachten, daß aus den Schnittdiagrammen nur die Phasengleichgewichte als solche, nicht aber die Zusammensetzungen der Phasen und deren Änderung mit der Temperatur abgelesen werden können, weil die Konoden nicht in der Schnittebene liegen, sondern diese kreuzen. Die Ni- und P-Gehalte der Phasen können aus dem Raumdiagramm

<sup>8)</sup> Science Report. Tohoku Imp. Univ., Vol. XIV, 540 (1925); Phil. Mag. (7) 27, 614 (1939).



abgelesen werden, auf dessen Wiedergabe und Erörterung hier verzichtet werden muß (vgl. 5 f).

In dem Schnitt für 8% Ni, entsprechend dem durchschnittlichen Ni-Gehalt der Eisen mit W-Gefüge, ist der mit  $\alpha + \gamma$  bezeichnete Zustandsraum der Existenzbereich des W-Gefüges, das in der Hauptsache aus zwei Phasen, einem  $\alpha$ -Mischkristall (Kamazit) und einem  $\gamma$ -Mischkristall (Taenit), aufgebaut ist. Bei den P-Gehalten und Temperaturen des  $\gamma$ -Raumes (Abb. 3) wird es instabil und muß sich in ein 1phasiges Korngefüge aus  $\gamma$ -Mischkristallen umwandeln. Bei den

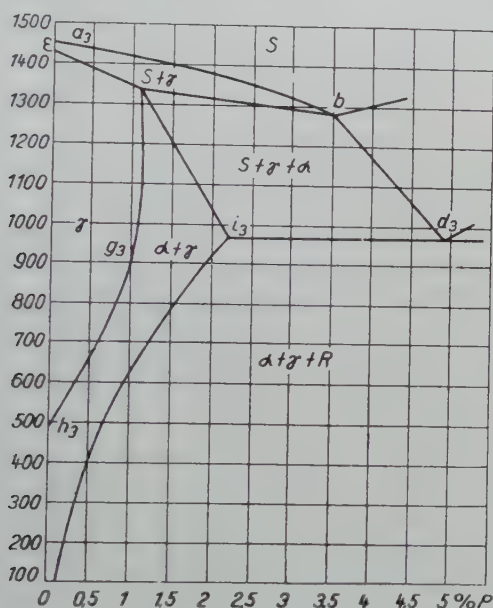


Abb. 4. 18% Ni (Ataxite).

Glühversuchen G. T a m m a n n s mit Damaraeisen (0,03% P) bei 1000° befand sich die Probe im  $\gamma$ -Raum, das W-Gefüge zeigte demgemäß die schon beschriebenen Auflösungserscheinungen. Dagegen befand sich das El Inka-Eisen bei 1300° wegen seines höheren P-Gehaltes bereits an der Grenze des  $\alpha$ - $\gamma$ -Raumes, das W-Gefüge mußte sich daher in diesem Falle als viel haltbarer erweisen.

Allgemein zeigte der Schnitt Abb. 3, daß der Temperaturbereich des  $\gamma$ -Raumes, in welchem sich das W-Gefüge auflösen muß, für Eisen mit höheren P-Gehalten kleiner wird und bei etwa 0,5% P verschwindet. Beim Verweilen auf hoher Temperatur muß hiernach das W-Gefüge eines Eisens, je höher sein P-Gehalt ist, immer unempfindlicher und von 0,5% P ab völlig beständig werden.

Die Temperaturen, denen Eisen mit verschwindendem W-Gefüge ausgesetzt gewesen sein müssen, sind also die des  $\gamma$ -Raumes, sie liegen zwischen 700 und 1400°.

#### b) Das Verschwinden der Neumannschen Linien

In der Brandzone der Eisenmeteorite ist nicht nur der Kamazit in das feinere Korngefüge übergegangen, sondern auch die Neumannschen Linien sind verschwunden. Die Beobachtungen beider Erscheinungen geht auf Fr. Berwerth<sup>9)</sup> zurück. Erhitzungsversuche von Berwerth und Tammann<sup>3)</sup> ergaben, daß die N-Linien im Tocola-Eisen bei 800° schon nach 10 Min., im Damara-Eisen bei 850° bereits nach 5 Min. verschwunden waren.

An einer Probe des Braunauer Eisens fand der Verfasser nahe der Brandzone an Stelle der ehemaligen Zwillinglamellen schmale feinkörnige Bahnen (Taf. XXI, Abb. 4), an anderen noch erhaltenen Lamellen bei stärkerer Vergrößerung den deutlichen Beginn einer Körnung (Taf. XXII, Abb. 5).

Bei tieferen Temperaturen verschwinden die Neumannschen Linien sehr langsam. Dieselben zeigten sich an einer Probe des Mukerop-Eisens nach dreistündigem Erhitzen auf 600° bei allmählich allgemein sich entwickelnder Körnung des Kamazit noch unverändert und erst nach weiterem fünfstündigem Glühen bei 600° hatten sie unter Zerteilung in einzelne Stücke zu verschwinden begonnen.

Daß die Neumannschen Zwillinglamellen bei der Umwandlung des unigranen Kamazit in ein feines polykristallines Gefüge infolge der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung verschwinden müssen, erscheint selbstverständlich. Es scheint aber auch noch Rekristallisation mitzuwirken, welche durch innere Spannungen und kleine plastische Deformationen bei der Entstehung der Zwillinglamellen hervorgerufen werden kann. Auf Rekristallisation weist die oben erwähnte Beobachtung am Braunauer Eisen hin. Auch die am Mukerop-Eisen könnte so gedeutet werden. Die Ansicht G. Tammanns<sup>4)</sup>, daß das Verschwinden der N-Linien und die Körnung zwei voneinander unabhängige Erscheinungen seien, wird durch obige Ergebnisse hinfällig, da sie vielmehr einen engen Zusammenhang erkennen lassen, in dem Sinne, daß die Neumannschen Linien sowohl bei der Umkörnung des Kamazit infolge der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung, als auch infolge von Rekristallisation, zu der sie selbst Anlaß geben, verschwinden können.

Man pflegt die Entstehung der Neumannschen Deformationszwillinge der Überanspruchung der meteorischen Masse bei ihrem Aufschlag auf die Erde zuzuschreiben. Es wäre aber auch denkbar, daß Neumannsche Linien schon aus dem Weltraum mitgebracht

<sup>9)</sup> Fr. Berwerth, Künstlicher Metabolit. Sitzber. ksl. Akad. Wiss. Wien 114, Abt. 1, 343 (1905).

werden können, etwa als Folge der Zertrümmerung einer größeren Masse, worauf die bruchstückartige Form der Meteoreisen hinweist.

Das Fehlen Neumannscher Linien kann nicht als sicheres Kennzeichen beginnender Metabolisierung gelten, weil in Oktaedriten mit kurzen, in den Plessit auslaufenden Kamazitlamellen, und ferner in einem körnigen Gefüge die Bedingungen für die Bildung von Deformationszwillingen im Vergleich zum unigranen Kamazit der Hexaedrite viel ungünstiger sind, so daß man nicht wissen kann, ob sie nach dem Fall der Meteoriten überhaupt vorhanden waren. Der Verf. fand sie an Proben der körnigen Eisen von Cockstad und Hollands Store nicht, wohl aber im gekörnten Kamazit des Oktaedriten von Hammersley.

c) Körnung, d)  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid, e) Fetzenstruktur

Alle drei Erscheinungen sind Folgen der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung. Es werden von ihr bei entsprechenden Temperaturänderungen sowohl der Kamazit ( $\alpha$ -Mischkristall) als auch der Taenit ( $\gamma$ -Mischkristall) betroffen. Sie sind daher zweckmäßig im Zusammenhang zu behandeln.

c) Körnung: Ein Beispiel für gekörnten Kamazit bildet der Metabolit von Seneca River (Taf. XXI, Abb. 1). Die Mischkristalle der Fe-Ni-Legierungen neigen zur Umwandlung ohne Phasentrennung. Die Trennung in einen Ni-ärmeren  $\alpha$ -Mischkristall und einen Ni-reicheren  $\gamma$ -Mischkristall wird durch langes Glühen bei Temperaturen innerhalb des Umwandlungsintervalles begünstigt. Wird dasselbe beim Erhitzen oder Abkühlen aber schnell durchlaufen, so kann die Umwandlung ohne Phasentrennung vor sich gehen, das Umklappen des  $\alpha$ -Gitters in das  $\gamma$ -Gitter bzw. umgekehrt muß dann wie bei einem reinen Metall zu einer Umkörnung führen. Zusätzlich mag auch noch die mit der Umwandlung verbundene Volumenänderung eine Rolle spielen, indem sie innere Verspannungen und plastische Deformation hervorrufen kann. Die Körnung könnte dann auch als Rekristallisationseffekt gedeutet werden. Damit wird die Umwandlung des unigranen Kamazites in ein Konglomerat kleiner Körner bei schnellem Erhitzen in das  $\gamma$ -Feld verständlich und ebenso die Entstehung einer Körnung im  $\gamma$ -Mischkristall bei schneller Abkühlung aus dem  $\gamma$ -Feld in das  $\alpha$ -Feld.

d) Das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid. Verweilt das Ni-Eisen genügend lange (einige Stunden) innerhalb des Umwandlungsintervalls, so kann die Phasentrennung eintreten und es entsteht das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid. Steigt die Temperatur bis in das  $\gamma$ -Feld oder sinkt sie bis in das  $\alpha$ -Feld, so muß der Übergang aus dem 2phasigen Eutektoid in den 1phasigen Zustand wieder zu einem einfachen Korngefüge führen. Im N'Goureyrna-Eisen (Taf. XXI, Abb. 3) erscheint das Eutektoid als die Folge besonderer Temperatureinwirkungen, vermutlich künstlicher Wiedererhitzung, und besonders schön und regelmäßig ausgebildet in dem Eisen von Smith Mountain (Taf. XXII, Abb. 6). Im Capland-Eisen

(Taf. XXIII, Abb. 12) ist es das dem Gleichgewicht bei Raumtemperatur entsprechende Originalgefüge.

e) Die Fetzenstruktur des Kamazit und Taenit ist eine weitere Begleiterscheinung der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung. Daß beim Erhitzen von Eisen im  $\gamma$ -Feld ein Zwillingsfetzengefüge entsteht, ist bekannt<sup>10)</sup>. Dasselbe verschwindet wieder bei der Abkühlung, durch Heißätzung kann aber das bei hoher Temperatur entstandene Gefügebild festgehalten werden. In den Mischkristallen des Eisens mit Nickel entsteht dieses Gefüge unter ähnlichen Bedingungen. Während es aber im reinen Eisen beim Abkühlen wieder verlorenggeht, bleibt es in den Ni-armen Mischkristallen bei schnellerer und in den Ni-reicheren auch nach langsamer Abkühlung bei den tieferen Temperaturen des  $\alpha$ -Raumes erhalten.

Zu der Zwillingsfetzenstruktur sei bemerkt, daß sie sich besonders gut bei Temperaturen über 1000° in Ni-reicheren Legierungen ausbildet. An künstlichen Eisen-Nickellegierungen ist sie gelegentlich als „W-Gefüge“ angesprochen worden.

Zwillingsfetzenstruktur im Kamazit und Taenit fand der Verf. in einer Probe des Durango-Eisens. Die verzerrte Form des Taenit läßt darauf schließen, daß das Eisen künstlich erhitzt und geschmiedet wurde. Warum auch im Taenit, obwohl er als  $\gamma$ -Mischkristall entstanden ist, Zwillingsgefüge auftritt, wird verständlich, wenn man dem Zustandsdiagramm gemäß annimmt, daß auch der Ni-reichere Taenit bei genügend tiefer Abkühlung ohne Phasentrennung in den  $\alpha$ -Zustand übergegangen ist. Daß dies der Fall sein muß, beweist der starke Magnetismus des Taenits<sup>11)</sup>. Damit ist die Voraussetzung für die Ausbildung des Zwillingsfetzengefüges im Taenit beim Wiedererhitzen in das  $\gamma$ -Feld erfüllt.

## Versuche

Die Entstehungsbedingungen und Zusammenhänge zwischen Körnung, Fetzenstruktur und Eutektoid ergeben sich, im Einklang mit dem Zustandsdiagramm Eisen-Nickel, aus den nachstehenden Umwandlungsversuchen. Dieselben sind z. T. schon früher<sup>5)</sup> beschrieben und durch neue an je einem Hexaedriten, Oktaedriten und Ataxiten ergänzt worden.

1. Braunau (Hexaedrit mit 5,21% Ni). Nach 28 stündiger Erhitzung auf 700° in das  $\alpha$ - $\gamma$ -Feld (Abb. 1) hatte sich der unigrane Kamazit in das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid umgewandelt (Taf. XXII, Abb. 7), nach weiterer ½ stündiger Erhitzung auf 1400° ins  $\gamma$ -Feld hatte sich die Zwillingsfetzenstruktur ausgebildet (Taf. XXII, Abb. 8) und aus dieser wurde durch 8 stündige Erhitzung auf 600° im  $\alpha$ -Feld der ursprüngliche 1 phasige  $\alpha$ -Zustand wieder hergestellt in Form einer feinen

<sup>10)</sup> Oberhoffer, Das schmiedbare Eisen.

<sup>11)</sup> E. Cohen, Meteoritenkunde. Stuttgart 1894, H. 1, 104.



Körnung. An einer anderen Probe wurde die  $\alpha$ -Körnung auch aus dem  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid erhalten. Da der 1phasige  $\alpha$ -Zustand beim Abkühlen aus dem Eutektoid entsteht, kann sich der unigrane Originalzustand der Hexaedrite erst bei Temperaturen unter  $700^{\circ}$  aus dem körnigen gebildet haben.

2. Mukerop (Oktaedrit mit 8,2% Ni). Der unigrane Kamazit dieses Eisens war nach 8 stündiger Erhitzung auf  $800^{\circ}$  in die  $\gamma$ -Körnung umgewandelt (Taf. XXIII, Abb. 9). Durch erneute 8 stündige Erhitzung auf  $750^{\circ}$  wurde aus dem 1phasigen  $\gamma$ -Korngefüge das 2phasige  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid erhalten (Taf. XXIII, Abb. 10) und aus diesem durch 20 stündiges Erhitzen auf  $600^{\circ}$  das 1phasige (Taf. XXIII, Abb. 11)  $\alpha$ -Korngefüge.

Wie aus diesen Versuchen ersichtlich, zeigen Proben eines Hexaedriten und eines Oktaedriten beim Erhitzen in die betreffenden Zustandsfelder die gleichen Umwandlungsgefüge. Das im  $\alpha$ -Feld erhaltene unterscheidet sich aber von dem ursprünglich unigranen Zustand dadurch, daß es gekörnt ist. Bei den Erhitzungsversuchen mit der Oktaedritenprobe ist zu beachten, daß der Taenit an der Umwandlung nicht teilgenommen hat, sondern völlig unverändert geblieben ist (vgl. Taf. XXIII, Abb. 9, 10, 11). Bei den Versuchstemperaturen ist also die Reaktionsträgheit des Ni-reichen Taenit gegenüber dem Ni-armen Kamazit so groß, daß beide sich nicht wie ein Gleichgewichtssystem verhalten, sondern der Kamazit sich allein wie ein unabhängiger Bestandteil mit 5% Ni umwandelt (vgl. Taf. XXIII, Abb. 10).

Dieser Umstand ist in mehrerer Hinsicht bemerkenswert. 1. als Beweis für die große Beständigkeit des 2phasigen Kamazit-Taenitgefüges der Oktaedrite außerhalb seines Zustandsfeldes, 2. als Ursache, daß der Kamazit der Oktaedrite beim Erhitzen bzw. Abkühlen in die benachbarten Zustandsfelder in die gleichen Gefügeformen übergeht, wie der dem Kamazit entsprechende  $\alpha$ -Mischkristall der Hexaedrite, und 3. folgt daraus, daß bei Berücksichtigung des Phosphorgehaltes die Umwandlungstemperaturen des Kamazit nicht in dem Diagramm Abb. 3, welches für die Oktaedrite gilt, sondern in dem für die Hexaedrite gültigen Abb. 2 abzulesen sind. Das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid wurde in besonders schöner Ausbildung im Kamazit des Oktaedriten von Smith Mountain vorgefunden (vgl. die schon erwähnte Abb. 6; links ein Plessitfeld, rechts das Eutektoid).

3. Capland („dichter“ Ataxit mit 14,32% Ni). Taf. XXIII, Abb. 12, zeigt das Originalgefüge, das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid, entstanden bei der Abkühlung aus dem  $\gamma$ -Feld in das der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung. Durch  $\frac{1}{2}$ stündige Erhitzung auf  $1400^{\circ}$  im  $\gamma$ -Feld wurde das in Taf. XXIV, Abb. 13. wiedergegebene Zwillingsfetzenggefüge erhalten. Nach erneuter 7 stündiger Erhitzung auf  $700^{\circ}$  im  $\gamma$ -Feld hatte sich das vorige Gefüge in das einfache feine Korngefüge des  $\gamma$ -Zustandes umgewandelt (Taf. XXIV, Abb. 14) und nach weiterer 23 stündiger Erhitzung auf  $600^{\circ}$  in das

Gebiet der  $\alpha$ — $\gamma$ -Umwandlung war das ursprüngliche Eutektoidgefüge wiederhergestellt (Taf. XXIV, Abb. 15).

Die durch die  $\alpha$ — $\gamma$ -Umwandlung bedingten Gefügeänderungen entsprechen also auch bei den Ataxiten denen der Hexaedrite und Oktaedrite. In allen drei Gruppen entsteht im Temperaturintervall der  $\alpha$ — $\gamma$ -Umwandlung sowohl bei der Abkühlung aus dem  $\gamma$ -Mischkristall als auch beim Erhitzen aus dem  $\alpha$ -Mischkristall, stets das Eutektoid. Im Bereich der Oktaedrite zwischen 7 und 14% Ni ist aber das 2 phasige Originalgefüge nicht als Eutektoid ausgebildet, sondern in einer völlig anderen Form, nämlich der Widmanstättenischen Struktur mit der ihre eigentlichen Gliederung in die Trias Kamazit-Taenit-Plessit.

Diese auffallende Tatsache gibt Anlaß, hier kurz an die beiden Erklärungsversuche des W-Gefüges zu erinnern. Nach der älteren Anschauung sollte dasselbe bei der  $\gamma$ — $\alpha$ -Umwandlung entstanden sein. Jedoch bietet das einfache Temperaturintervall der  $\gamma$ — $\alpha$ -Umwandlung im Zustandsdiagramm für die genannte Dreigliederung der W-Struktur keine befriedigende Erklärung. Der Erwartung entspricht vielmehr die beobachtete einfache Eutektoidform, und in der Tat hat selbst durch 1000 stündige Temperung im Temperaturgebiet der  $\alpha$ — $\gamma$ -Umwandlung keine Änderung des Eutektoides im Sinne der Ausbildung der Trias Kamazit-Taenit-Plessit erzielt werden können.

Dagegen bildet die  $\delta$ — $\gamma$ -Umwandlung, welche sich in Gegenwart der flüssigen Phase gerade auf den Konzentrationsbereich der Oktaedrite (7 bis 14% Ni) erstreckt, eine zwanglose und den Einzelheiten gerecht werdende Erklärungsgrundlage der Trias Kamazit-Taenit-Plessit, wenn man (unter Berücksichtigung des stets vorhandenen Phosphorgehaltes) als primäre Ursache die Kristallisation der Schmelze (Bildung eines Kamazit-Dendritensystems) betrachtet, während man die Mitwirkung der Umwandlungen im festen Zustand auf diejenigen Teilerscheinungen (dunkler und eutektoidischer Plessit) beschränkt, deren Ausbildung auf diesem Wege außer Zweifel steht (5 f.)<sup>12)</sup>.

Für den Entwicklungsgang des meteoritischen Gefüges ist aus den Versuchsergebnissen zu schließen, daß dem unigranen Zustand der Hexaedrite das  $\gamma$ — $\alpha$ -Eutektoid und die  $\alpha$ -Körnung vorausgegangen sein müssen, der unigrane Zustand also erst bei den tieferen Temperaturen

<sup>12)</sup> Von S. Perry<sup>15)</sup>, l. c., S. 59 ist als Argument gegen die  $\delta$ — $\gamma$ -Hypothese die von G. Derge und A. K o m m e l (Amer. J. Sc. 34, 203 [1937]) für Taenit/Kamazit nachgewiesene Orientierung (111) $\gamma$ //(110) $\alpha$  angeführt worden. Damit ist aber noch nicht bewiesen, daß dieselbe durch Umwandlung im festen Zustand entstanden ist. Vielmehr läßt sich zeigen, daß sie auch dann auftreten kann, wenn man sich zuerst den Kamazit aus der Schmelze und darauf den  $\gamma$ -Mischkristall durch peritektische Reaktion entstanden denkt.

des  $\alpha$ -Feldes aus der nach dem Eutektoid entstandenen Körnung hervorgegangen ist.

Auch das Eutektoid im Kamazit des W-Gefüges (und in den Hexaedriten) wäre nach der  $\delta$ - $\gamma$ -Hypothese ein Übergangsgefüge, das während der normalen primären Abkühlung des Meteoriten vorübergehend beim Durchlaufen des  $\gamma$ - $\alpha$ -Feldes auftritt, aber auch durch Wiedererhitzung mit nachfolgender schnellerer Abkühlung hervorgerufen werden kann, dagegen könnte es nach der  $\gamma$ - $\alpha$ -Hypothese nur durch Wiedererhitzung entstehen, in beiden Fällen ohne Beteiligung des Taenit, also im Ungleichgewicht.

Zur Klassifizierung der Ataxite ergibt sich, daß die „körnigen“ Ataxite, sowohl die Ni-armen, als auch die Ni-reichen und außerdem die Ni-armen „dichten“ Ataxite, als Übergangsgefüge aufzufassen sind. Diese können erhalten geblieben sein durch schnellere Abkühlung, wodurch im Falle der Ni-armen die Umwandlung des Eutektoides und der  $\alpha$ -Körnung in den unigranen Zustand und im Falle der Ni-reichen der Übergang der  $\gamma$ -Körnung in das Eutektoid verhindert wurden. Aber auch Wiedererhitzung mit nachfolgender schnellerer Abkühlung kann als Ursache dieser Übergangsgefüge angesehen werden. In beiden Fällen entspricht das Gefüge nicht dem normalen, es sind also die „körnigen Ataxite“ allgemein, und von den „dichten“ die Ni-armen, zu den Metaboliten zu rechnen. Man wird daher die bisherige Unterscheidung von „körnigen“ und „dichten“ Ataxiten aufgeben müssen, indem die dritte meteoritische Gefügekategorie der Ataxite ausschließlich durch die Ni-reichen Eisen repräsentiert wird, denen das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid als Normalgefüge eigentümlich ist.

Die Temperatureinwirkungen, welche an metabolisierten Eisen die beschriebenen Veränderungen verursacht haben, sind aus Abb. 1 (bei Berücksichtigung des P-Gehaltes aus Abb. 2, 3, 4) zu entnehmen: Körnung des Kamazit deutet auf Verweilen des Eisens über 800° ( $\gamma$ -Körnung) oder unter 650° ( $\alpha$ -Körnung); Fetzenstruktur auf Temperaturen über 1000°; das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid auf etwa 750° und die Körnung Ni-reicherer Eisen auf Verweilen im  $\gamma$ -Feld, z. B. bei 15% Ni über 600°.

## B. Veränderungen der accessorischen Gefügebestandteile

### f) Veränderter Troilit<sup>5d)</sup>

Erhitzt man einen in Kamazit eingelagerten Troilit, so beginnt er beim Erreichen der eutektischen Temperatur zu schmelzen. Diese liegt im System Fe—FeS bei 985° und wird durch einen dem Kamazit entsprechenden Ni-Gehalt von 5% auf 975° erniedrigt<sup>13)</sup>. Bei Bildung

<sup>13)</sup> R. Vogel und W. Tonn, Über das ternäre System Fe-Ni-S. Arch. Eisenhüttenw. 3, 769 (1929/30).



der eutektischen Schmelze, die 32% Schwefel enthält, geht aus der Umgebung Kamazit in Lösung, wodurch das Volumen des Auflösungsbezirkes über das des ursprünglichen Troilit hinauswächst. Beim Abkühlen entsteht ein Gefügebild wie das in Taf. XXIV, Abb. 16, wiedergegebene. Dasselbe war im Eisen von N'Goureyrna nach 7 Min. bei 1000° entstanden. Da die Temperatur über der eutektischen lag und Eisen in überwiegender Menge zur Verfügung stand, war eine Schmelze entstanden, die etwas mehr Fe enthielt als die eutektische. Daher mußten sich bei der Abkühlung Fe-Ni-Mischkristalle primär abscheiden, welche in Taf. XXIV, Abb. 16, hell von einer überwiegenden Menge des dunkleren Sulfideutektikums FeNi—FeS mit 32% Schwefel umgeben sind. In Abb. 16 ist besonders auf der rechten Seite der ehemaligen Troilitmasse das Vordringen des Auflösungsvorganges während der Verflüssigung deutlich zu erkennen.

Das so erhaltene Gefüge mit hellen Primärausscheidungen, umgeben von einem Eutektikum, in welchem die Sulfidkomponente überwiegt, unterscheidet sich praktisch nicht von dem einer entsprechenden künstlichen Legierung aus Eisen und Eisensulfid. Da der Auflösungsvorgang nur auf einem kleinen Bezirk lokalisiert gewesen war, so entspricht das erhaltene Gefüge mit viel zu hohem Sulfidgehalt von etwa 80% nicht dem Gleichgewicht. Um dies herzustellen, müßte man den ganzen Meteoriten aufschmelzen. So würde man wieder ein dem ursprünglichen entsprechendes Gefügebild mit wenigen sekundären Sulfidausscheidungen in einer überwiegenden Grundmasse an Eisen-Nickelmischkristallen erhalten. Ein normal ausgebildetes Eutektikum würde dann ebensowenig zu sehen sein wie in dem ursprünglichen meteoritischen Gefüge, weil sich bei sehr geringer Menge der einen Komponente (der Fe-Ni-Mischkristall) diese sich ihrer bereits primär ausgeschiedenen Masse anzuschließen pflegt, so daß nur isolierte Ausscheidungen des einen Bestandteils, hier Sulfid, im Gefüge erscheinen <sup>5 d)</sup>

Befindet sich ein Troilit im Bereich der Brandzone, so kann die entstandene Schmelze auslaufen und in der Oberfläche des Meteoriten eine entsprechende Höhlung hinterlassen, wie sie am Emsland-Meteoriten vom Verf. gefunden wurde<sup>14)</sup>.

Beim Vorhandensein aufgeschmolzener Troilite im Kamazit läßt sich, da beide Gefügebestandteile — von geringen Varianten abgesehen — immer die gleiche Zusammensetzung haben, die *M i n d e s t t e m p e r a t u r* der Wiedererhitzung recht genau angeben; es ist die Temperatur des eutektischen Schmelzbeginnes von Nickeleisen mit 5—6% Ni in Berührung mit FeS, nämlich 975°.

<sup>14)</sup> Emsland, ein neuer Eisenmeteorit. Chem. Erde **15**, 52 (1943).



g) Die Veränderungen von Schreibersit und Rhabdit<sup>5e)</sup>

Beide sind als Mischkristalle der isomorphen Phosphide  $\text{Fe}_3\text{P}$  und  $\text{Ni}_3\text{P}$  mit sehr veränderlichem Ni-Gehalt von rund 10—32 % bekannt. Da diese Mischkristalle im Gegensatz zu Schwefeleisen ihrerseits in den Fe-Ni-Mischkristallen löslich sind, so kann die Auflösung des vorhandenen Schreibersits und Rhabdits im Kamazit oder Taenit beim Wiedererhitzen nicht nur bei höheren Temperaturen durch Aufschmelzung, sondern auch schon bei tieferen im festen Zustande unter Anreicherung des umgebenden Kamazits bzw. Taenits an Phosphor erfolgen.

Die Aufschmelzung der Phosphorausscheidungen bei kürzerem Erhitzen auf 1000 und mehr Grad ist ein instabiler Vorgang, der dadurch möglich wird, daß die Auflösung im festen Zustand sehr viel langsamer vor sich geht, als beim Aufschmelzen. Die erstere erfordert bei den tieferen Temperaturen des  $\alpha$  und  $\gamma$ -Raumes viele Stunden, die letztere erfolgt bei der höheren Temperatur des eutektischen Schmelzens innerhalb weniger Minuten.

Daß die Rhabditnadeln im festen Zustand erfolgte Ausscheidungen aus einem P-haltigen Kamazit sind, ist durch Versuche an synthetischen Legierungen von entsprechender Zusammensetzung bekannt. Die größeren Schreibersite sind wahrscheinlich auf gleiche Weise entstanden. In Abb. 5 ist  $12\mu\text{M}\alpha$  die Sättigungsfläche der ternären P-haltigen  $\alpha$ -Mischkristalle, bei deren Überschreitung durch Abkühlung die Ausscheidung von Rhabdit und Schreibersit erfolgen muß. Wegen der Einzelheiten sei auf die schon zitierte Arbeit des Verf.s verwiesen.

Die Aufschmelzung des Schreibersits. Nach dem Zustandsdiagramm des Systems Fe-Ni-P (Abb. 5) sollte ein ternärer Kamazit-Mischkristall  $\text{M}\alpha$  mit 5 % Ni und 1,7 % P in Berührung mit einem Schreibersit R von 15 % P-Gehalt bei  $970^\circ$  eutektisch zu schmelzen beginnen. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Kamazit durch Aufnahme von Phosphor aus dem Schreibersit seine für das eutektische Schmelzen notwendige Sättigungskonzentration mit hinreichender Geschwindigkeit erreicht hat, was bei dieser Temperatur angenommen werden darf. Andernfalls müßte sich der Schmelzbeginn nach höheren Temperaturen verschieben. Für Ni-ärmere Eisen des Konzentrationsbereiches  $1\text{M}\alpha\text{Rf}$  verschiebt sich der Schmelzbeginn nach höheren Temperaturen, die zwischen  $970^\circ$  und  $1050^\circ$  liegen.

In Abb. 5 ist durch starke Linien der Zustandsraum kenntlich gemacht, in welchem Phosphidausscheidungen sowohl im Kamazit als auch im Taenit des W-Gefüges auftreten können. Für alle Eisen des Konzentrationsbereiches  $\text{M}\alpha\text{R}\text{N}\gamma$  ist die Temperatur des Schmelzbegins unverändert  $970^\circ$ , weil hier das nonvariante Gleichgewicht



besteht. Auch im Taenit vorhandene Schreibersiteinschlüsse müssen hiernach bei  $970^{\circ}$  schmelzen. Hierbei ist vorausgesetzt, daß sich das Gleichgewicht, innerhalb einer Masse, die so groß ist, daß sie den durchschnittlichen Ni- und P-Gehalt des Eisens wiedergibt, auch einstellt. Bei kurzer Erhitzungszeit bleibt aber die Aufschmelzung des Schreibersits nur auf einen kleinen Raum lokalisiert und führt, wie beim Troilit, zu einem instabilen Gefügestand. Beim Schreibersit kommt noch hinzu, daß die Verteilung des Phosphors durch Diffusion im festen Zustande mit dem Erhitzen nicht Schritt hält. Würde das Gleichgewicht

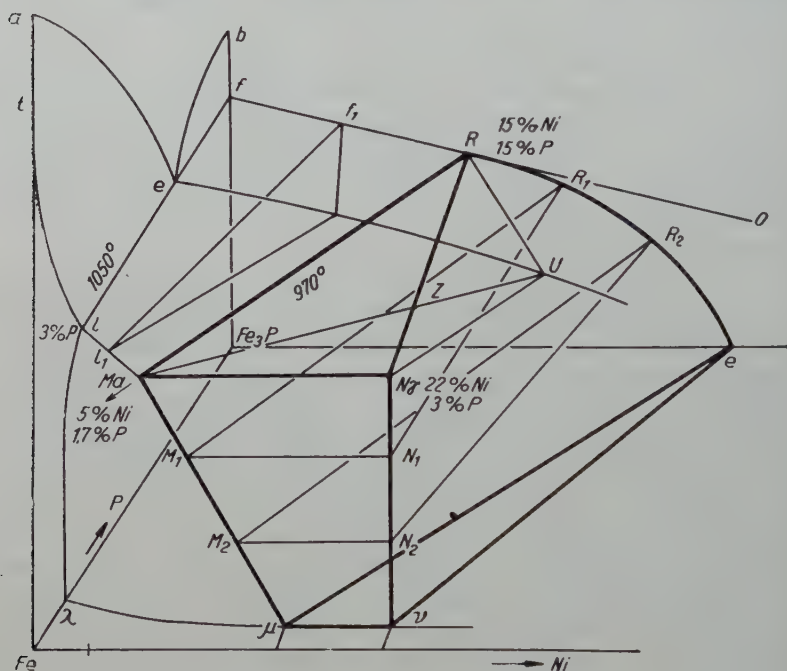


Abb. 5. Die Eisenecke des Systems Fe—Ni—P.

der Temperatursteigerung folgen, so dürfte keine Aufschmelzung eintreten, sondern die Auflösung des Phosphides müßte ganz im festen Zustand erfolgen, da ja der P-Gehalt des meteoritischen Eisens mit durchschnittlich 0,5% weit unter dem des gesättigten Mischkristalles  $Ma$  mit 1,7% P liegt, bei dessen Überschreitung die eutektische Schmelzung erst möglich wird. Bei schneller Erhitzung tritt diese als instabiler Vorgang ein infolge lokaler Phosphorstauung an der Phasengrenze.

Taf. XXV, Abb. 17, zeigt eine durch Aufschmelzen veränderte Schreibersitmasse im Eisen von Chesterville, welches dadurch als Metabolit gekennzeichnet ist. Die Auflösung des Schreibersits hat hier in einen körnig umgewandelten  $Kamazit$  stattgefunden und wird

durch die hellen Zungen einer ehemaligen P-reichen Schmelze, welche in die dunkel geätzte Umgebung eingedrungen sind, veranschaulicht. Im Innern bemerkt man dunkle, dem Kamazit entsprechende Primärausscheidungen in zierlich dendritischer Ausbildung, und ebenso hübsch ausgebildet zeigt sich, bei stärkerer Vergrößerung betrachtet, das sie umgebende helle Phosphideutektikum. Die dunklen Primärausscheidungen erweisen sich (bei stärkerer Vergrößerung) durchsetzt von hellen Phosphidnadeln, die sich bei der Abkühlung aus dem an Phosphor gesättigten Mischkristallen dem Rhabdit entsprechend abgeschieden haben. Das Auflösungsgefüge entspricht nach Aussehen und Bildungsweise völlig dem eines untereutektischen Roheisens, wo Zementit an die Stelle von Phosphid tritt.

In Taf. XXV, Abb. 18, ist ein Phosphideutektikum, entstanden durch Auflösung von Schreibersit im Taenit von Netschaewo-Tula wiedergegeben. Das Eutektikum besteht hier aus Phosphid und Taenit. Auch dieses Eisen erweist sich hierdurch sowie durch seinen körnig umgewandelten Kamazit als Metabolit.

Weniger auffällig ist die Gefügeänderung, welche bei der Aufschmelzung der feinen Rhabditnadeln entsteht. Schmelzreste derselben fand der Verf. an einer Probe des Braunauer Eisens nach  $\frac{1}{2}$  stündiger Erhitzung auf  $1400^{\circ}$  in dem Korngefüge, das sich bei dieser Temperatur ausgebildet hatte, an den Korngrenzen in Form von Rippen, die wegen ihres höheren Ni- und P-Gehaltes von dem Ätzmittel weniger als die Umgebung angegriffen sind und daher im Relief stehen.

Die durch Aufschmelzung von Schreibersiteinlagerungen angezeigte Mindesttemperatur der Wiedererhitzung schwankt wegen der veränderlichen Ni-Gehalte von Schreibersit zwischen rund  $900^{\circ}$  und  $1000^{\circ}$ , ist also von der des Troilit nicht wesentlich verschieden.

Die Auflösung des Schreibersit und Rhabdit im festen Zustand. Die hierbei entstehenden Gefügeänderungen können je nach der Temperatur und Zeitdauer der Erhitzung, sowie nach der Größe der Ausscheidungen recht verschieden sein, indem neben den Umwandlungen im festen Zustande auch Schmelzung eintreten sein kann.

In charakteristischer Weise macht sich die beginnende Auflösung von Schreibersiteinschlüssen im festen Zustand, also unter  $900^{\circ}$ , bemerkbar durch die Ausbildung von Höfen. Taf. XXV, Abb. 19, zeigt ein solches Beispiel, aus dem Metaboliten von Seneca River. Der den Schreibersit umgebende Kamazit hat sich hier, innerhalb eines vom Schreibersit ausgehenden Konzentrationsgefälles von Phosphor und Nickel zunächst in ein Korngefüge und weiterhin in ein Eutektoid umgewandelt. Diese Veränderung wird aus Abb. 2 verständlich. Danach müssen die in unmittelbarer Umgebung des Schreibersites höchsten P-Gehalte zwischen  $700$  und  $800^{\circ}$  zu einem 1phasigen  $\alpha$ -Gefüge, die



weiterhin abnehmenden zur Ausbildung des  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoides führen. Die Erhitzungstemperatur kann hier aus dem Schnittdiagramm auf etwa 750° geschätzt werden. Im Hammond-Eisen fand sich ein Schreibersiteinschluß, der nur von Körnung umgeben ist. Das Eutektoid mag hier durch längeres Verweilen des Eisens unter 650° im  $\alpha$ -Raum verschwunden sein.

In dem Auflösungsbild eines Schreibersites, das in einer Probe des Eisens von Hollands Store durch 15 stündiges Erhitzen auf 700° erzeugt worden war (Taf. XXV, Abb. 20), fehlt die gekörnte Zone. Der Schreibersitrest ist hier umgeben von dunklen Partien, die weiterhin in das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid übergehen. Daß es sich hier wirklich um dieses und nicht etwa um helle Phosphidpartikel handelt, konnte durch Ätzung mit Natriumpikrat, welches nur das Phosphid schwarz färbt, auf das  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid aber nicht anspricht, bewiesen werden. Die nach Ätzung mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  dunklen Partien deuten darauf hin, daß hier die  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung infolge hohen P- und Ni-Gehaltes, ähnlich wie beim dunklen Plessit, sehr fein geblieben ist. Da, wie aus Abb. 4 ersichtlich, in Eisen mit höheren Ni-Gehalten der  $\alpha$ -Raum neben dem  $\alpha$ - $\gamma$ -Raum fortfällt, ist das Fehlen der  $\alpha$ -Körnungszone als Folge stärkerer P- und Ni-Anreicherung in der nächsten Umgebung des Schreibersites verständlich.

Rhabdit im Zustande beginnender Auflösung im umgebenden Kamazit zeigt das Eisen vom Arva. In Taf. XXVI, Abb. 21, erscheinen die Reste der hier geschnittenen Rhabditprismen nach dem Ätzen mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  als schwarze verwaschene Flecken, in deren Mitte öfter der helle Rhabditkern zu erkennen ist. Die Schwärzung wird auch hier durch die sehr feine  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung hervorgerufen. Das Konzentrationsgefälle von Phosphor und Nickel ist hier aber auf eine ganz schmale Zone beschränkt geblieben, woraus man auf kurze Erhitzungsdauer schließen könnte. Daß die Schwärzung, wie nach Abb. 2 zu erwarten ist, im Temperaturbereich des  $\alpha$ -Raumes nicht auftritt, zeigt eine 8 stündige Erhitzung einer Probe von Mount Joy bei 600°. Die Rhabdite waren dem Diagramm entsprechend nur von einer 1 phasigen Diffusionshülle umgeben.

Die partielle Auflösung von Rhabdit im festen Zustande mit beginnender Aufschmelzung des Restes kann man an dem schon erwähnten Metaboliten von Chesterville (Taf. XXVI, Abb. 22) beobachten. An Stelle der ehemaligen Rhabdite erscheinen hier nach dem Ätzen des Schliffes mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  Wülste und Höcker, in deren Mitte öfters ein kleiner aufgeschmolzener Kern zu erkennen ist. Das Hervortreten der partiell umgewandelten Rhabdite in Wulst- und Höckerform nach dem Ätzen ist die Folge des gestauten Ni- und P-Gehaltes, welcher das Auflösungsprodukt gegen Säuren beständiger macht, so daß es nach dem Ätzen im Relief steht.



Eisen mit diesem Gefüge wie Chesterville, Siratik, Campo del Cielo u. a. sind offenbar durch Erhitzen auf mindestens 975° metabolisierte ehemalige Hexaedrite.

Wie sich aus Vorstehendem ergibt, lassen Auflösungserscheinungen des meteoritischen Eisennickelphosphides im festen Zustand auf die Einwirkung von Temperaturen zwischen 500 und 900°, solche mit Schmelzung auf Temperaturen von rund 1000 und mehr Grad schließen.

#### h) Daubréelith <sup>5g)</sup>

Die Bildung dieses auf der Erde unbekannten Doppelsulfides von der Formel  $\text{FeS} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3$ , dessen Ausscheidungen in Form von grauen Lamellen öfters die Troiliteinschlüsse durchsetzen, erfolgt durch die Spaltung eines chromhaltigen Troilites, eines Mischkristalles von FeS und CrS, unter Abscheidung von Eisen gemäß der Gleichung



Die in künstlichen FeS-CrS-Legierungen erhaltenen Daubréelithlamellen unterscheiden sich von den meteoritischen nur durch viel größere Feinheit. Bei den ersteren werden Breiten von ca. 0,03 mm, bei den letzteren (nach C o h e n) von 0,2—0,6 mm beobachtet. Das Vorkommen einer sehr feinen Daubréelithstreifung ist daher ein Merkmal für Wiedererhitzung, indem der ursprüngliche Daubréelith sich beim Erhitzen im Troilit aufgelöst und bei der jedenfalls viel schnelleren Abkühlung in der feinen Form wieder ausgeschieden hatte. Eine solche wurde an einer Probe von Coahuila beobachtet, welche auch die Auflösungshöfe um die Rhabditnadeln als Metaboliten kennzeichnen.

Da die Auflösung des Daubréelith in Troilit auf einer zwischen 500 und 700° verlaufenden Kurve stattfindet, ist für ein Eisen, in dem die feine Daubréelith-Streifung auftritt, obiger Temperaturbereich die untere Grenze der Wiedererhitzung.

#### i) Die Veränderungen des Cohenit

Dieser verhältnismäßig seltene Bestandteil des meteoritischen Eisens, ein Mischkristall des Eisencarbides  $\text{Fe}_3\text{C}$  mit dem sehr viel unbeständigeren Nickelcarbid  $\text{Ni}_3\text{C}$ , ist hinsichtlich seiner Entstehungsbedingungen im meteoritischen Eisen noch nicht untersucht worden. Der Verf. hofft, darüber demnächst berichten zu können.

Wie durch Erhitzungsversuche an Cohenit-haltigen Meteoreisenproben (Cañon Diablo, Mount Stirling, Toluca) bereits festgestellt werden konnte, löst sich der Cohenit bei Temperaturen des festen Zustandes im umgebenden Kamazit auf.

Nach 12stündiger Erhitzung bei 700° wurde das in Taf. XXVI, Abb. 23, wiedergegebene Gefügebild erhalten, in welchem der restliche Cohenitkern nach dem Ätzen mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  von einer schwarzen Masse umgeben erscheint, welche mit ihrer feinen hellen

Umsäumung die Form des ursprünglichen Cohenitkristalls wiedergibt. Da von der Schwärzung vor dem Ätzen nichts zu erkennen war, kommt eine Graphitabscheidung nicht in Frage, es ist vielmehr an eine dem Troostit entsprechende sehr feine Carbidentmischung zu denken.

Nach einer weiteren 15 stündigen Erhitzung bei 700° ist die Auflösung des Cohenits vollständig und es erscheint an seiner Stelle ein Korngefüge, das von Graphitadern durchzogen ist. Daß es sich um Graphit handelt, ließ sich zeigen, indem es gelang, mit Hilfe einer Präpariernadel winzige Teilchen zu entfernen, welche auf Papier grauen Strich gaben. Da in einem Kohlenstoffstahl mit 0,3 % C nach 30 stündigem Tempern bei 700° die stark vergrößerten Zementitteilchen im Perlit keine Graphitabscheidung erkennen lassen, darf die bei Cohenit festgestellte der leichten Zersetzlichkeit des Nickelcarbides zugeschrieben werden.

Auch die beschriebene Umwandlung des Cohenits bildet also ein charakteristisches Merkmal der Metabolisierung, jedoch sind dem Verf. noch keine Beispiele von umgewandeltem Cohenit an Meteoreisenproben zur Kenntnis gelangt, es finden sich auch keine unter dem reichen Bildmaterial, welches S. H. Perry in seiner „Metallographie des Meteoreisens“<sup>15)</sup> von Einzelheiten im Gefüge des meteorischen Eisens bringt.

---

Kann ein metabolitisches Gefüge auch aus dem Weltraum mitgebracht worden sein?

Die Möglichkeit des Vorkommens kosmischer Metabolite ist bereits von F. Berwerth in Betracht gezogen worden<sup>1)</sup>.

Als Ursache künstlicher Metabolisierung kommt nur Wiedererhitzung in Frage, eine kosmische (natürliche) Metabolisierung dagegen kann man sich durch Unregelmäßigkeiten während der primären Abkühlung im Weltraum (längeres Verweilen in einem und schnellere Abkühlung in einem anderen Temperaturgebiet) verursacht vorstellen.

In dieser Hinsicht erweist sich die v. Weitzsäcker'sche Abspaltungshypothese<sup>16)</sup> als besonders fruchtbar. So ermöglicht dieselbe eine Erklärung für die oft sehr verschiedenartige Ausbildung der Widmanstätten'schen Struktur in Eisen von praktisch gleicher Zusammensetzung als Folge eines unregelmäßigen Verlaufes der Abkühlung, worauf vom Verf. in einer früheren Arbeit hingewiesen wurde<sup>5f)</sup>. In ähnlicher Weise lassen sich auch die den Metaboliten eigentümlichen Gefügeerscheinungen auf besondere Wärmeeinwirkungen, die bereits im Weltraum stattgefunden haben können, zurückführen.

---

<sup>15)</sup> S. H. Perry, Smithsonian Institution, U. S. National Museum, Washington 1944.

<sup>16)</sup> Über die Entstehung der Planetensysteme. Z. Astrophysik 22, 311 (1944).

Die oben beschriebenen Umwandlungsversuche haben nun gezeigt, daß die Gefügefolge



sowohl in dieser Richtung beim Erhitzen als auch in der umgekehrten bei der Abkühlung erhalten werden kann. Körnung und Eutektoid als Merkmale der Metabolisierung brauchen also nicht notwendig durch irdische Wiedererhitzung entstanden zu sein, sondern können sich auch im Weltraum durch verlangsamte oder beschleunigte Abkühlung des Meteoriten in verschiedenen Temperaturgebieten ausgebildet haben bzw. erhalten geblieben sein. Kosmische (oder natürliche) Metabolite erscheinen daher grundsätzlich möglich.

Der kosmische Ursprung eines metabolitischen Gefüges läßt sich feststellen, wenn es gelingt, ein Eisen unmittelbar nach seinem Fall zu untersuchen. Dies trifft nach Berwerth und Tammann zu für das Eisen von Nedagolla. Da dessen Kamazit gekörnt ist, darf es als ein Beispiel für einen kosmischen Metaboliten gelten.

Die irdische Vorgeschichte vieler Metabolite bleibt aber unsicher. In diesen Fällen bietet sich uns ein Mittel zur Unterscheidung eines kosmischen von einem künstlichen Metaboliten in dem Umstand, daß die Veränderung der accessorischen Bestandteile Troilit, Schreibersit, Rhabdit, Daubréelith, Cohenit als Auflösungserscheinungen (bei durchweg vorhandener Zunahme der Löslichkeit dieser Kristallarten mit steigender Temperatur) nur durch Wiedererhitzung entstehen können, hingegen die Umwandlungen infolge der  $\alpha\text{-}\gamma$ -Umwandlung sowohl bei der Erhitzung als auch bei der Abkühlung. Ein Eisen, das Veränderungen durch die  $\alpha\text{-}\gamma$ -Umwandlung zeigt, und zugleich Veränderungen der accessorischen Bestandteile, darf daher als künstlicher Metabolit angesehen werden. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß im Verlauf der kosmischen Abkühlung der meteoritischen Masse ein vorübergehender Anstieg der Temperatur, der eine Veränderung der accessorischen Bestandteile bewirken konnte, nicht stattgefunden hat. Rechnet man jedoch mit einer Temperaturerhöhung, so läßt das gleichzeitige Vorhandensein von Veränderungen der ersten und zweiten Art auch kosmischen Ursprung zu. Ob ein solcher vorliegt, kann dann nur, wie oben erwähnt, durch die Feststellung dieses Gefügezustandes unmittelbar nach dem Fall des Meteoriten entschieden werden.

Zeigt aber ein Meteoreisen mit unbekannter irdischer Vorgeschichte nur die Veränderungen infolge der  $\alpha\text{-}\gamma$ -Umwandlung, aber keine Veränderung der accessorischen Bestandteile, so ist der Metabolit dadurch als ein kosmischer gekennzeichnet.



Durch die in dieser Arbeit dargelegte umfassende Kenntnis der Veränderungen des meteorischen Gefüges durch besondere Wärmeeinwirkungen ist der Meteoritenforschung nunmehr die Grundlage gegeben, die Metabolite als solche zu erkennen und sie unter Angabe dieser Veränderungen und der daraus folgenden Erhitzungstemperaturen den Meteoreisen mit Normalgefüge als eine besondere, wohldefinierte Klasse gegenüberzustellen.

Nach einer früheren Durchmusterung der Meteoritensammlungen in Göttingen, Stuttgart, Greifswald, Berlin, hat der Verf. den Eindruck gewonnen, daß unter den uns bekannten Meteoreisen die Mehrzahl Metabolite sind. Eine künftige systematische Überprüfung der Meteoreisen wird hierüber und insbesondere auch über die Existenz kosmischer Metabolite Aufschluß geben.

### Tafelerklärungen

#### Tafel XXI

Abb. 1. Seneca River, Metabolit mit gekörntem Kamazit, verd.  $\text{HNO}_3$ , 6  $\times$ .

Abb. 2. Charlotte, Metabolit mit feiner Körnung. W-Gefüge schattenhaft, verd.  $\text{HNO}_3$ , 3  $\times$ .

Abb. 3. N'Goureyma, Metabolit mit  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid, verd.  $\text{HNO}_3$ , 100  $\times$ .

Abb. 4. Rekristallisationsbahnen als Spuren ehemaliger Neumannschen Linien in der Brandzone von Braunau, verd.  $\text{HNO}_3$ , 100  $\times$ .

#### Tafel XXII

Abb. 5. Beginnende Rekristallisation an Neumannschen Linien in der Brandzone von Braunau stärker (400  $\times$  vergr.), verd.  $\text{HNO}_3$ , 400  $\times$ .

Abb. 6. Smith Mountain  $\alpha$ - $\gamma$ -Entmischung im Kamazit (rechts), Plessit (links), verd.  $\text{HNO}_3$ , 100  $\times$ .

Abb. 7. Braunau.  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid, erhalten durch 28 Std. Erhitzung auf 700°, verd.  $\text{HNO}_3$ , 100  $\times$ .

Abb. 8. Braunau. Zwillingsfetzenstruktur, erhalten durch  $\frac{1}{2}$  stündige Erhitzung auf 1400° und Abschrecken bei 1200°, verd.  $\text{HNO}_3$ , 150  $\times$ .

#### Tafel XXIII

Abb. 9.  $\gamma$ -Körnung im Kamazit von Mukerop, erhalten durch 8 stündige Erhitzung bei 800°. (Alkohol. Pikrinsäure) 100  $\times$ .

Abb. 10.  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid im Kamazit von Mukerop, erhalten durch 8 stündiges Erhitzen auf 750°, verd.  $\text{HNO}_3$ , 70  $\times$ .

Abb. 11.  $\alpha$ -Körnung im Kamazit von Mukerop, erhalten durch 20 stündige Erhitzung bei 600° nach vorhergegangener 3 stündiger Erhitzung auf 750° im  $\alpha$ - $\gamma$ -Feld (alkohol. Pikrinsäure), 100  $\times$ .

Abb. 12. Capland, normaler Ataxit ( $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid), verd.  $\text{HNO}_3$ , 100  $\times$ .

#### Tafel XXIV

Abb. 13. Capland, Zwillingsgefüge, erhalten durch  $\frac{1}{2}$  stündige Erhitzung auf 1400° ( $\gamma$ -Zwillingsgefüge), verd.  $\text{HNO}_3$ , 50  $\times$ .

Abb. 14. Capland,  $\gamma$ -Körnung, an Probe Abb. 13 erhalten durch erneute 7 stündige Erhitzung auf 700°, verd.  $\text{HNO}_3$ , 100  $\times$ .

Abb. 15. Capland, Eutektoid wie ursprünglich (Abb. 12) wiederhergestellt durch erneute 23 stündige Erhitzung der Probe 14 auf 600°, verd.  $\text{HNO}_3$ , 100  $\times$ .

Abb. 16. Aufgeschmolzener Troilit (N'Goureyma) nach 7 Min. auf 1000°, ungeätzt, 100  $\times$ .



T a f e l XXV

Abb. 17. Geschmolzene Schreibersitmasse im Metaboliten von Chesterville, verd.  $\text{HNO}_3$ , 50  $\times$ .

Abb. 18. Phosphid-Eutektikum aus aufgeschmolzenem Schreibersit im Taenit von Netschaewo Tula, verd.  $\text{HNO}_3$ , 250  $\times$ .

Abb. 19. Schreibersit im Beginn der Auflösung, umgeben von P-reicher  $\alpha$ -Körnung, weiterhin von P-ärmerem  $\alpha$ - $\gamma$ -Eutektoid (Seneca River), verd.  $\text{HNO}_3$ , 70  $\times$ .

Abb. 20. Fortgeschrittene Auflösung eines Schreibersites im festen Zustande durch 15 stündiges Erhitzen auf 700°. Hollands Store, 100  $\times$ .

T a f e l XXVI

Abb. 21. Rhabdite und Neumannsche Linien im Zustand beginnender Auflösung (Metabolit von Arva), verd.  $\text{HNO}_3$ , 100  $\times$ .

Abb. 22. Rhabdite im Zustand fortgeschrittener Auflösung (Metabolit v. Chesterville), verd.  $\text{HNO}_3$ , 100  $\times$ .

Abb. 23. Durch 12 stündige Erhitzung auf 700° umgewandelter Cohenit (Canon Diablo), verd.  $\text{HNO}_3$ , 50  $\times$ .

Anschrift des Verfassers: Professor Dr. Rudolf Vogel, Göttingen,  
Hospitalstr. 10.

---

[Aus dem Landwirtschaftlich-Chemischen Institut der Universität Jena  
(Direktor: Prof. Dr. G. Michael).]

# Über den Bindungszustand von Magnesium, Calcium und Kalium in mitteldeutschen Böden

Von **G. Schilling**, Jena

Mit 7 Abbildungen im Text

## Einleitung

Die Magnesiumversorgung der Kulturpflanzen wird in letzter Zeit in immer steigendem Maße diskutiert (1, 3, 7, 9, 10, 13, 14, 30, 31, 36, 37, 46). Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es nun, einen Einblick in den Bindungszustand des Magnesiums in einigen typischen mitteldeutschen Böden zu gewinnen, da über die zur Charakterisierung des Magnesiumversorgungsgrades geeigneten Extraktionsmethoden (7, 26, 30, 31, 4, 23, 24) sowie über die Eigenschaften der einzelnen Magnesiumfraktionen des Bodens keine einheitlichen Ansichten bestehen.

Viele Autoren geben z. B. an (vgl. 32), die austauschbaren Magnesiumionen würden weniger fest von den Kolloiden des Bodens sorbiert als die austauschbaren Calciumionen. Es sollen jedoch auch ganz andersartige Ergebnisse erzielt worden sein (44). Marshall (19, 20) wiederum betont, daß sich die Haftfestigkeit nach der Art des Tones, der Vorbehandlung der Probe und nach dem Anteil der fraglichen Kationen an der Summe der austauschbaren Kationen richtet, daß aber auch die Art der sorbierten Partner eine Rolle spielt. Dabei arbeitete jeder Forscher nach einem anderen Untersuchungsverfahren und mit anderen Versuchsobjekten (meist Tonminerale verschiedener Zusammensetzung).

Wenig Genaueres ist auch über die Bedeutung der „festgelegten“ Magnesiumfraktion für die Pflanze sowie über deren Anteil am gesamten Magnesiumgehalt des Bodens bekannt, wenn auch verschiedene Autoren — zwar nicht immer unter demselben Begriff — sich mit ihr beschäftigt haben (25, 16, 31, 38, 39, 40).

Im Verlaufe der hier geschilderten Untersuchungen war es erforderlich, in den verschiedenen Extrakten nicht nur Magnesium, sondern auch Calcium und Kalium zu bestimmen, da diese Stoffe einerseits bei der Aufnahme durch die Pflanze sowie im pflanzlichen Stoffwechsel selbst in Wechselwirkung stehen (7, 10, 11, 12, 14, 18, 21, 22, 31), zum anderen aber auch deshalb, weil sich erst aus dem Vergleich mit diesen Elementen irgendwelche Besonderheiten beim Magnesium er-

kennen lassen konnten. Über die aus den hier angeführten Untersuchungen abzuleitenden Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Magnesiumversorgung der Pflanzen wird an anderer Stelle berichtet.

### Analytische Methoden

1. Zur Bestimmung des Kaliums in den verschiedenen Bodenauszügen diente das Flammenphotometer, da bei Verwendung eines entsprechenden Filters (Interferenzfilter mit der aus Abb. 1 ersichtlichen Charakteristik) und bei Beachtung sonstiger Vorsichtsmaßregeln (gleicher Säurezusatz u. a.) keine Störungen durch die in Frage kommenden Fremdstoffen zu erwarten waren (33), der Vorteil der schnellen und sicheren Bestimmung auch kleiner Kaliummengen, den das Flammenphotometer bietet, also ohne weiteres wahrgenommen werden konnte.

2. Magnesium wurde in den Salzsäurebodenauszügen und in den Flußsäureaufschlüssen durch Titration mit Komplexon III bestimmt, nachdem vorher Kieselsäure, Phosphat sowie die Elemente der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ - und der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe entfernt worden waren (33)<sup>1)</sup>.

Zur analytischen Erfassung des austauschbaren Magnesiums in den  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{SrCl}_2$ -Bodenauszügen diente dagegen die spektralphotometrische Bestimmung mit Titangelb (34) (vgl. auch 5, 6, 29), da sich mit ihrer Hilfe auch sehr kleine Magnesiummengen noch recht gut erfassen ließen.

3. Calcium wurde in den salzsauren Extrakten und in den Flußsäureaufschlüssen ähnlich wie Magnesium (s. o.) durch Titration mit Komplexon III bestimmt, während die Analyse der  $\text{SrCl}_2$ -Bodenauszüge auf Calcium mit dem Flammenphotometer erfolgte. Diese letztere Methode wird im folgenden näher beschrieben, da über eine solche Trennung von Calcium und Strontium uns keine Literaturangaben bekannt sind.

#### a) Allgemeines

Um zunächst die bekannten Störungen der flammenphotometrischen Ca-Bestimmung durch Eisen, Aluminium und Phosphat zu umgehen, wurde der neutrale Bodenauszug mit ammoniakalischer  $\text{NH}_4$ -Oxalatlösung versetzt und mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  schwach angesäuert. Hierdurch fielen Calcium und Strontium als Oxalate aus, während alle anderen Substanzen in Lösung blieben<sup>2)</sup> (vgl. Kropik [17]). Der abzentrifugierte Niederschlag wurde mit  $\text{HCl}$  versetzt und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Sie enthielt nunmehr neben

<sup>1)</sup> Strontium und Barium waren in keinem der untersuchten Böden nachzuweisen.

<sup>2)</sup> Barium sowie die seltenen Erden, die unter diesen Bedingungen ebenfalls als schwerlösliche Oxalate ausfallen, brauchten wegen ihres lediglich spurenhafte Auftretens im Auszug nicht berücksichtigt zu werden.

Ca'' und Sr H, Oxalat'' und Cl'. Einen Überblick über die Möglichkeiten der Ca-Bestimmung aus diesem Gemisch mit Hilfe des Flammenspektrums gibt Abb. 1. Es zeigt sich, daß nur die Selektion der grünen Linienschar des Calciums Erfolg versprach<sup>1)</sup>. Trotzdem wirkte Strontium noch störend, indem es einen nicht unbeträchtlichen Galvanometerausschlag bei Verwendung des Grünfilters hervorrief, wie dies aus Abb. 2 hervorgeht ( $E'_{Ca}$  = Ausschlag der Sr-Standardlösungen im Ca-Filter [Interferenzfilter  $\lambda_{\max}$  555 m $\mu$ , Dmax 43,1%, HwBr 8,7 m $\mu$ ] minus Wasserwert des Ca-Filters). Es war also notwendig, die von Wilberg (3) für Li/K-Gemische ausgearbeitete und von Freytag (8) weiterentwickelte Subtraktionsmethode anzuwenden.

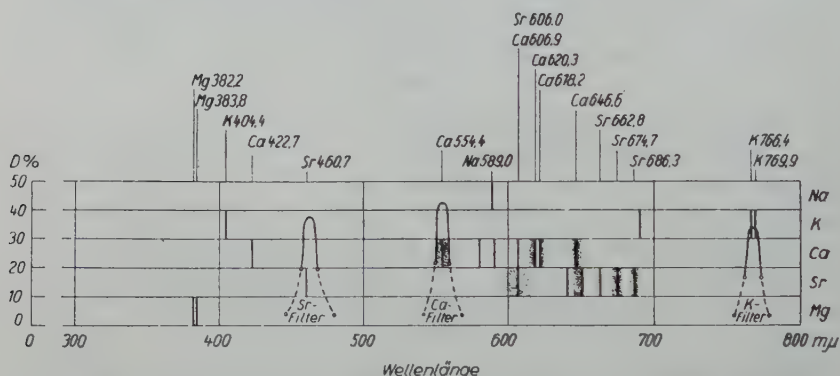


Abb. 1. Flammenspektren der in  $SrCl_2$ -Bodenauszügen zu erwartenden Elemente (sichtbarer Bereich) und Selektion durch die verwendeten Interferenzfilter, vereinfacht gezeichnet nach K. Hofmann und U. Hofmann, Anorganische Chemie, Braunschweig 1945; J. D'ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1949, sowie nach Angaben der Firma Schott, Jena (Filtercharakteristik). D% = Durchlässigkeit der Filter in %. Der gestrichelte Teil der Filtercharakteristik gilt nur näherungsweise,

Diese beruht in ihrer einfachsten Form darauf, daß man die Konzentration des einen Mischungspartners (im vorliegenden Falle müßte es die des Strontiums sein) getrennt ermittelt, in einen entsprechenden Galvanometerausschlag übersetzt (hier  $E'_{Ca}$  im Ca-Filter) und letzteren vom Gesamtausschlag der Mischlösung abzieht. Der verbleibende Rest entspricht dann dem Anteil des gesuchten Partners (hier des Calciums) am Galvanometerausschlag der Mischlösung. Voraussetzung für die Anwendbarkeit im vorliegenden Falle war jedoch, daß die vorhandene Sr-Menge getrennt ermittelt werden konnte. Das mußte mit Hilfe der blauen Sr-Linie möglich sein, da diese mit einem Interferenzfilter (verwendet wurde ein solches mit folgenden Daten:  $\lambda_{\max}$  463 m $\mu$ , Dmax 38%, HwBr 11,5 m $\mu$ ) selektiv erfaßbar war. Abb. 3 zeigt, daß

<sup>1)</sup> Die Ca-Linie bei 422,7 m $\mu$  war ungeeignet, da sich das zur Verfügung stehende Selenphotoelement in diesem Bereich als zu wenig empfindlich erwies.



der Auschlag der Ca-Standardlösungen im Sr-Filter in der Tat vernachlässigt werden konnte, wenn nur Gemische mit  $< 0,4$  mval Ca/100 ml und  $> 1$  mval Sr untersucht werden sollten, wie dies beabsichtigt war. Bevor jedoch mit der Durchführung von Analysen nach der Subtraktionsmethode begonnen werden konnte, mußte der Einfluß von Oxalat und HCl auf die Anregung beider Elemente untersucht werden.

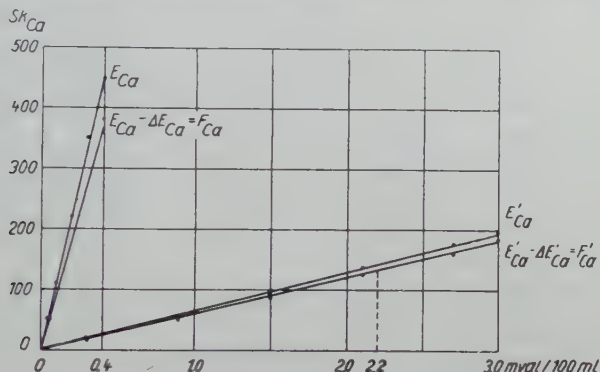


Abb. 2. Vom Wasserwert befreite Galvanometerauslässe der  $CaCl_2$ -Standardlösungen ( $= E_{Ca}$ ) und der  $SrCl_2$ -Standardlösungen ( $= E'_{Ca}$ ) im Ca-Filter.

Weitere Erklärungen im Text auf S. 174.

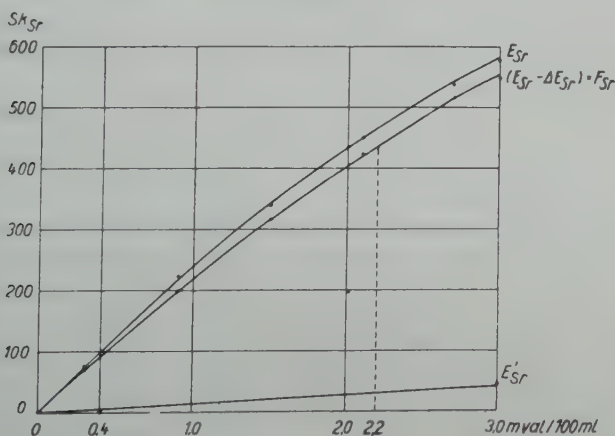


Abb. 3. Vom Wasserwert befreite Galvanometerauslässe der  $SrCl_2$ -Standardlösungen ( $= E_{Sr}$ ) und der  $CaCl_2$ -Standardlösungen ( $= E'_{Sr}$ ) bei Verwendung des Sr-Filters. Weitere Erklärungen S. 174.

b) Der Einfluß von Oxalat und HCl auf die  $Ca^{++}$ - und  $Sr^{++}$ -Anregung in der Acetylen-Preßluftflamme

Die Zahlen der Tab. 1 zeigen, daß Oxalat zwar einen Einfluß auf die Anregung von Calcium ausübt, daß dieser jedoch in

weiten Grenzen konstant ist. Da die in den Bodenauszügen vorhandene Oxalatmenge stets zwischen 1,5 und 3 mval/100 ml lag, waren die zu erwartenden Schwankungen der Oxalatkonzentration für die Anregung der beiden Elemente belanglos. Anders ist es bei der Salzsäure. Hier stellt sich keine „konstante Störung“ ein. Alle Lösungen müssen also dieselbe HCl-Menge enthalten. Dies läßt sich beim Auflösen der Niederschläge leicht erreichen. Die geringen Änderungen der Wasserstoffionenaktivität, die sich durch den Übergang von der stark dissoziierten Salzsäure zur schwächer dissoziierten Oxalsäure bei der Auflösung des Niederschlages ergeben, üben keinen meßbaren Einfluß aus. Letzteres ergab sich daraus, daß zwischen „gefällten“ und „nicht gefällten“ Untersuchungslösungen (frei von störenden Fremdstoffen) bei gleichem HCl-Zusatz kein Unterschied bestand, wenn die „nicht gefällten“ Lösungen jeweils einen Überschuß von Oxalsäure zugesetzt erhielten.

Bei Verwendung von z. B. 20 mval HCl zum Lösen des Niederschlages konnte also in Anwesenheit von 0,8 bis 3 mval Oxalsäure/100 ml mit „konstanten Störungen“ gerechnet werden.

Tab.1. Der Einfluß von Oxalsäure und HCl auf die Anregung von  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{Sr}^{++}$  in der Acetylenflamme (SK = Galvanometeraussschlag — Wasserwert) (jeweils Mittelwert von zwei Parallelproben)

$\text{SrCl}_2$ mval/ 100 ml	$\text{CaCl}_2$ mval/ 100 ml	HCl mval/ 100 ml	Oxals. mval/ 100 ml	SK (Ca- Filter)	= %	SK (Sr- Filter)	= %
	0,1			250	100		
	0,1	20		235	94,0		
	0,1	40		225	90,0		
	0,1	20	2,37	213	85,2		
	0,1	20	3,0	213	85,2		
	0,3			488	100		
	0,3	20		458	93,8		
	0,3	20	0,79	410	84,0		
	0,3	20	1,58	411	84,2		
	0,3	20	2,37	410	84,0		
	0,3	20	3,0	412	84,4		
2,4				295	100	540	100
2,4		20		285	96,6	510	94,4
2,4		40		278	94,2	490	90,7
2,4		20	0,79	285	96,6	510	94,4
2,4		20	2,37	285	96,6	510	94,4
2,4		20	3,0	285	96,6	510	94,4

### c) Die Durchführung der Analysen

Die Ca-Bestimmung in den Ca-Sr-Gemischen sollte auf Grund der bisher geschilderten Ergebnisse bei Anwesenheit von 0,8 bis 3 mval

Oxalat + 20 mval HCl pro 100 ml folgendermaßen durchgeführt werden:

1.  $SK_{Ca}$  der Mischung messen. 2.  $SK_{Sr}$  der Mischung messen und  $c_{Sr}$  aus dem Vergleich mit  $F_{Sr}$  der Sr-Standardserie ermitteln (Abb. 3).
3.  $c_{Sr}$  in  $F'_{Ca}$  verwandeln (Abb. 2). 4.  $F'_{Ca}$  von  $SK_{Ca}$  abziehen.
5. Aus  $(SK_{Ca} - F'_{Ca})$  mit Hilfe von  $F_{Ca}$  der Ca-Standardserie  $c_{Ca}$  ermitteln (Abb. 2).

Hierbei bedeuten:

1.  $SK_{Ca}$  = Vom  $H_2O$ -Wert befreiter Galvanometerausschlag im Ca-Filter
2.  $F_{Sr} = E_{Sr} - \Delta E_{Sr}$  =  $SK_{Sr}$  der Standardlösungen des Sr bei Anwesenheit von 20 mval HCl + 0,8 ... 3 mval Oxalat/100 ml
3.  $(-\Delta E_{Sr})$  = Korrekturglied für  $E_{Sr}$  für die Anwesenheit von 20 mval HCl + 0,8 ... 3 mval Oxalat/100 ml
4.  $c_{Sr}, c_{Ca}$  = Konzentrationen von Strontium bzw. Calcium
5.  $SK_{Sr}$  = Vom  $H_2O$ -Wert befreiter Galvanometerausschlag im Sr-Filter
6.  $F'_{Ca} = E'_{Ca} - \Delta E'_{Ca}$  =  $SK_{Ca}$  der Standardlösungen des Strontiums bei Anwesenheit von 20 mval HCl + 0,8 ... 3 mval Oxalat/100 ml
7.  $(-\Delta E'_{Ca})$  = Korrekturglied für  $E'_{Ca}$  für die Anwesenheit von 20 mval HCl + 0,8 ... 3 mval Oxalat/100 ml
8.  $F_{Ca} = E_{Ca} - \Delta E_{Ca}$  =  $SK_{Ca}$  der Standardlösungen des Calciums bei Anwesenheit von 20 mval HCl + 0,8 ... 3 mval Oxalat/100 ml
9.  $(-\Delta E_{Ca})$  = Korrekturglied für  $E_{Ca}$  bei Anwesenheit von 20 mval HCl + 0,8 ... 3 mval Oxalat/100 ml

Es ergab sich, daß die in dieser Weise ermittelten Ca-Konzentrationen mit erheblichen Fehlern in positiver Richtung behaftet waren, und zwar vor allem bei Anwesenheit von viel Calcium (Tab. 2).

Tab. 2. Systematische Abweichungen der Analysenergebnisse von den theoretischen Ca- und Sr-Gehalten der Analysenlösungen (Mittelwert von jeweils drei Parallelproben)

Sr-Gehalt (mval/100 ml)	Sr gefunden (Fehler in %)	Ca-Gehalt (mval/100 ml)	Ca gefunden (Fehler in %)
2,76	+ 1	0,025	0
2,85	0	0,05	- 1
2,7	0	0,2	+ 4
2,4	+ 0,6	0,35	+ 14
2,1	- 3	0,5	+ 15

Der Ausschlag im Ca-Filter setzte sich also nicht rein additiv aus dem durch reine Sr-Lösungen und dem durch reine Ca-Lösungen hervor-

gerufenen zusammen. Ähnliche Erscheinungen beobachtete z. B. auch Freytag (8) bei Rb/K-Gemischen. Bei der Sr-Bestimmung mit dem Blaufilter trat jedoch kein solcher Effekt auf, wie Tab. 2 zeigt. Diese Tatsachen zwangen zu einer genaueren Untersuchung des Phänomens hinsichtlich seiner Abhängigkeit von der Sr-Konzentration. Zu diesem Zweck wurden mehrere Versuchsreihen mit sehr unterschied-

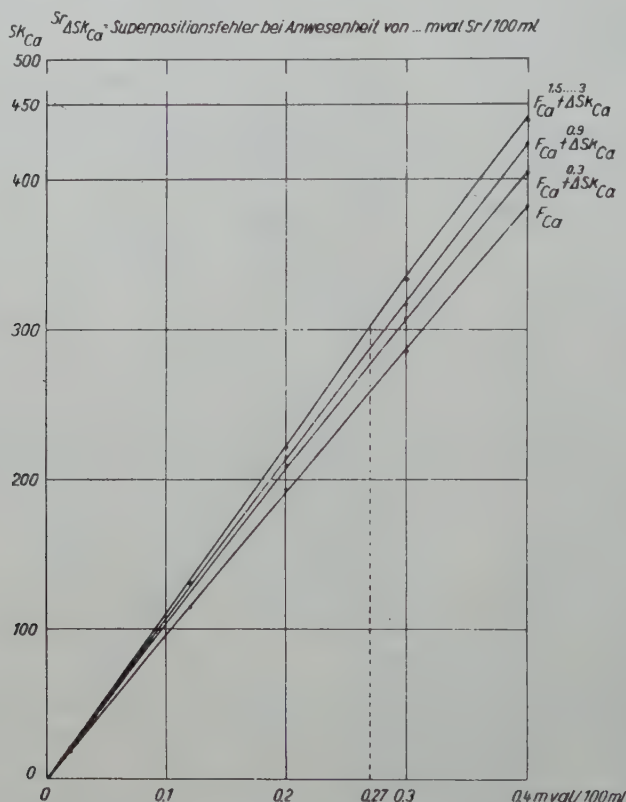


Abb. 4. Die Ca-Eichkurven bei Anwesenheit von 0,8 ... 3 mval Oxalat + 20 mval HCl/100 ml sowie wechselnden Sr-Mengen (Ca-Filter). Weitere Erklärungen im Text S. 176.

lichen Sr-Konzentrationen angesetzt und mit Hilfe der ersten vier Schritte des skizzierten Verfahrens ausgewertet. Über die Ergebnisse berichtet Abb. 4. Man erkennt, daß sich die Superpositionsfehler (bezeichnet als  ${}^{Sr}\Delta SK_{Ca}$ ) zwischen 0 und 1,5 mval Sr/100 ml in Abhängigkeit von der Sr-Konzentration ändern, zwischen 1,5 und 3 mval/100 ml jedoch ein und denselben Wert behalten. Soll bei der Ablesung auf Abb. 4 nicht interpoliert werden, so müssen die Analysenlösungen deshalb 1,5 bis 3 mval Sr/100 ml enthalten. Diejenigen Bodenanalysen,



bei denen kein Wert auf die genaue Ermittlung des Sr-Gehaltes im Auszug gelegt wurde, erhielten daher notfalls einen  $\text{SrCl}_2$ -Zusatz.

Der als Nr. 5 im obigen Schema angegebene Schritt muß also dahingehend abgeändert werden, daß aus  $(\text{SK}_{\text{Ca}} - \text{F}'_{\text{Ca}})$  mit Hilfe von  $(\text{F}_{\text{Ca}} + {}^{\text{Sr}}\Delta\text{SK}_{\text{Ca}})$  die Ca-Konzentration ermittelt wird. Das Verfahren sei abschließend an einem Rechenbeispiel erläutert. Es wurden beispielsweise bei Anwesenheit von 20 mval  $\text{HCl} + 0,8 \dots 3$  mval Oxalat/100 ml gemessen:

$$\text{SK}_{\text{Ca}} = 440 \text{ Skalenteile}$$

$$\text{SK}_{\text{Sr}} = 437 \text{ Skalenteile}$$

Aus Abb. 3 ergibt sich für  $c_{\text{Sr}} = 2,2$  mval Sr/100 ml. 2,2 mval Sr/100 ml ergeben im Ca-Filter nach Abb. 2 einen Ausschlag von 132 Skalenteilen. Durch Abzug von 440 Skalenteilen errechnet sich für  $(\text{F}_{\text{Ca}} + {}^{\text{Sr}}\Delta\text{SK}_{\text{Ca}})$  ein Ausschlag von 308 Skalenteilen. Da die Analysenlösung 2,2 mval Sr/100 ml enthält, ermittelt man durch Ablesung auf der Kurve für  $({}^{1,5\dots3}\Delta\text{SK}_{\text{Ca}} + \text{F}_{\text{Ca}})$  in Abb. 4 eine Ca-Menge von 0,27 mval Ca/100 ml.

#### d) Meßfehler

Der auftretende Gesamtfehler für die Ca-Bestimmung setzt sich zusammen aus:

1. Dem Fehler der Messungen im Ca-Filter
2. dem Fehler der Messungen im Sr-Filter
3. dem Fällungsfehler
- (4. dem Interpolationsfehler)

Auf Grund dieser Tatsachen erscheint es nützlich, die zufälligen Fehler<sup>1)</sup> (ausgedrückt durch die Streuung) bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen empirisch zu ermitteln, den Fällungsfehler aber gesondert hier anzugeben.

Tab. 3. Die Fehler der Ca-Sr-Analysen bei verschiedenen Konzentrationen der Mischungspartner (bei  $n=10$ )

vorhandene Menge mval/100 ml		Strontium		Calcium	
Ca	Sr	$\sigma^2$ (relativ)	Mittelwert d. Fällungs- fehlers	$\sigma^2$ (relativ)	Mittelwert d. Fällungs- fehlers
0,02	1,5	$\pm 1,8\%$	$-0,4\%$	$\pm 8 \%$	$+ 0,6\%$
0,04	1,5	$\pm 2,0\%$	$-0,4\%$	$\pm 4 \%$	$-0,3\%$
0,2	1,5	$\pm 2,2\%$	$-1 \%$	$\pm 2,8\%$	$-0,3\%$
0,4	1,5	$\pm 2,2\%$	$-1 \%$	$\pm 1,8\%$	$0 \%$
0,02	3	$\pm 1,5\%$	$0 \%$	$\pm 20 \%$	$0 \%$
0,2	3	$\pm 2,0\%$	$-0,5\%$	$\pm 2,5\%$	$+ 1 \%$
0,4	3	$\pm 2,8\%$	$-1,8\%$	$\pm 1,5\%$	$0 \%$

Anmerkung <sup>1)</sup> und <sup>2)</sup> siehe nächste Seite.

Die relative Streuung der Ca-Werte lag also zwischen 1,5 und etwa 4%, wenn die Lösung 0,04–0,4 mval Calcium/100 ml enthielt.

### e) Arbeitsvorschrift

Die zu untersuchende Lösung, die etwa 0,04 bis 0,4 mval Calcium und bis zu 3 mval Strontium (möglichst 1,5 bis 3 mval) enthält, wird im Zentrifugenglas mit ammoniakalischer  $\text{NH}_4$ -Oxalatlösung versetzt und mit einigen Tropfen  $\text{CH}_3\text{COOH}$  schwach angesäuert. Nach dem Abzentrifugieren des Niederschlages<sup>1)</sup> löst man ihn mit 2 ml c. HCl auf, überspült in ein 100 ml-Kölbchen und füllt auf. Die Lösungen werden nacheinander mit Filter IF 463 und Filter IF 553 im Flammenphotometer gemessen. Aus den Werten errechnet man in der angegebenen Weise mit Hilfe der Eichkurven die Gehalte an Calcium und Strontium. Da der Fällungsfehler vernachlässigt werden kann, genügt es, die Standardlösungen durch Abmessen der Lösungsmengen unter Zusatz von 2 ml c. HCl und 190 mg Oxalsäure  $\cdot 2\text{H}_2\text{O}/100\text{ ml}$  (ohne Fällung) herzustellen.

Die Brauchbarkeit der Methode zur Analyse von  $\text{SrCl}_2$ -Bodenzügen wurde durch vergleichsweise Analyse verschiedener Anteile des Auszuges überprüft. Die auftretenden Fehler lagen innerhalb der angegebenen Streuungsbereiche.

## Der Bindungszustand von Magnesium, Calcium und Kalium

### 1. Allgemeines

Auf Grund der heutigen Vorstellungen über die Art der im Boden vorhandenen Verbindungen von Magnesium, Kalium und Calcium lassen sich die analytisch getrennt erfaßbaren Fraktionen der drei Elemente wie folgt gliedern:

- a) Die wasserlöslichen Verbindungen von Magnesium, Calcium und Kalium
- b) die von negativ geladenen Sorptionskomplexen (Tone, Humus) in austauschbarem Zustand zurückgehaltenen Anteile
- c) die als Erdalkalikarbonate vorliegenden Fraktionen von Magnesium und Calcium

Anmerkung <sup>1)</sup> und <sup>2)</sup> von S. 177.

<sup>1)</sup> Die Meßfehler sind vor allem durch ungleichmäßiges Einbringen der vergasten Substanz in die Flamme bedingt.

$$^2) \sigma_{\text{absolut}} = \sqrt{\frac{\sum_1 (N_1 - \bar{N})^2}{n - 1}} \quad \sigma_{\text{relativ}} = \frac{\sigma_{\text{absolut}}}{\bar{N}} \cdot 100\%.$$

<sup>1)</sup> Beim Abdekantieren ist darauf zu achten, daß keine Essigsäure im Niederschlag zurückbleibt (evtl. auswaschen), da diese die Bestimmung erheblich beeinflusst.

- d) die innerhalb leicht zersetzlicher Silikate (insbesondere 3-Schichttonminerale) lokalisierten, d. h. „festgelegten“ Mengen von Magnesium, Calcium und Kalium
- e) die in schwer zersetzbaren primären Silikaten enthaltenen Ionen
- f) die organisch gebundenen Anteile.

Der unter f) genannte organisch gebundene Anteil von Magnesium, Calcium und Kalium erschien in mengenmäßiger Hinsicht von vornherein bedeutungslos<sup>1)</sup>. Aus diesem Grunde blieb er bei den nunmehr zu schildernden Untersuchungen über das mengenmäßige Verhältnis der einzelnen Fraktionen unberücksichtigt.

## 2. Die Auftrennung des Gehaltes an Mg, Ca und K in die einzelnen Fraktionen

Als Versuchsobjekte dienten drei recht verschiedene Böden: Ein Nodosenverwitterungsboden (pH 7,2, T-Wert 27 mval/100 g)<sup>2)</sup>, ein Lößlehm Boden (pH 7,3, T-Wert 17,5 mval/100 g) und ein diluvialer Sandboden (pH 6,3, T-Wert 7 mval/100 g). Alle drei wurden nebeneinander denselben Behandlungen unterworfen. Zunächst erschien es wünschenswert, den Gehalt der primären Silikate an Magnesium, Calcium und Kalium von allen anderen Fraktionen dieser Elemente abzutrennen. Hierzu eignete sich die von Utescher (42) angegebene Form des Salzsäureauszuges<sup>3)</sup>, die die primären Silikatminerale sowie den Kaolinit unberührt lassen soll, die Dreischichttonminerale (Utescher spricht noch von Zeolithen) jedoch zerstört. Der HCl-Auszug enthielte also die im vorigen Abschnitt genannten Fraktionen a), b), c) und d).

Der Rückstand mit den primären Silikaten wurde nach Aufschluß mit Flußsäure auf seinen Gehalt an Magnesium, Calcium und Kalium untersucht. Es ergab sich folgendes:

Magnesium und Calcium verhielten sich gleichartig (Abb. 5, Tab. 10), d. h. den größten Teil beider Elemente enthielt der Salzsäureauszug, während nur wenig im Rückstand (also als Gehalt der primären Silikatminerale) verblieb. Anders war es jedoch beim Kalium. Hier fand sich der größte Teil im Rückstand (wahrscheinlich unverwitterte Glimmer und Feldspäte). Daraus ist zu schließen, daß der größte Teil des Bodenkalis der Pflanze erst nach sehr intensiver Verwitterung zur Verfügung stehen dürfte, während es bei Magnesium und Calcium offensichtlich anders aussieht. Allerdings wird auch von dem in Salz-

<sup>1)</sup> Einerseits liegen in der Literatur keine Angaben über einen Gehalt des Dauerhumus an nicht austauschbarem Magnesium, Calcium und Kalium vor, und zum anderen enthält auch die Pflanzensubstanz die drei Elemente hauptsächlich in ionogener Form.

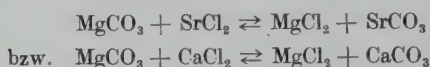
<sup>2)</sup> Bestimmt nach Riehm und Mitarbeitern (27).

<sup>3)</sup> Mit Salzsäure der Dichte 1,15.

säure löslichen Anteil gemäß seiner unterschiedlichen Bindung nur ein Teil sofort aufnehmbar sein. Daher war eine weitere Aufteilung des Salzsäureauszuges erforderlich.

Als erstes zeigte sich, daß der wasserlösliche Anteil von Magnesium, Calcium und Kalium maximal nur etwa 4–5% der Summe von austauschbarer und wasserlöslicher Fraktion ausmachte und daher im folgenden vernachlässigt werden konnte (vgl. 33). Sodann wurde das Karbonat gasvolumetrisch bestimmt und vom salzsäurelöslichen Calcium abgesetzt, da in allen drei Böden keine nennenswerten Mengen von  $\text{MgCO}_3$  vorhanden waren.

Letzteres konnte zunächst durch vergleichende Austauschversuche mit 0,03 n  $\text{SrCl}_2$ - und 0,03 n  $\text{CaCl}_2$ -Lösung wahrscheinlich gemacht werden. Enthielte ein Boden  $\text{MgCO}_3$ , dann müßten beim Ausschütteln mit  $\text{SrCl}_2$ - bzw.  $\text{CaCl}_2$ -Lösung neben dem Ionenaustausch noch folgende Reaktionen ablaufen:



Wegen der etwa 1,5 mal geringeren Löslichkeit des  $\text{SrCO}_3$  im Vergleich zum  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{MgCO}_3$  ist das am leichtesten lösliche der drei Karbonate) ist das erste Gleichgewicht weiter nach rechts verschoben als das zweite, und der  $\text{MgCO}_3$ -haltige Boden müßte bei gleicher Eintauschintensität von  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{Sr}^{++}$  (vgl. später) mehr  $\text{Mg}^{++}$  in den  $\text{SrCl}_2$ - als in den  $\text{CaCl}_2$ -Auszug schicken. Dieser theoretisch zu erwartende Effekt trat bei Schüttelversuchen mit reinem  $\text{MgCO}_3$  und dolomitischem Mergel auch tatsächlich ein (Tab. 4), die  $\text{CaCl}_2$ -Auszüge der drei Böden enthielten jedoch im Bereich der unvermeidlichen Fehler dieselben  $\text{Mg}$ -Mengen wie die  $\text{SrCl}_2$ -Auszüge.

Tab. 4. Die Umsetzung von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{SrCl}_2$  mit  $\text{MgCO}_3$  (0,5 g  $\text{MgCO}_3$  bzw. 10 g Mergel oder 10 g Boden 2 Std. in 100 ml Extraktionsmittel geschüttelt) (Mittelwert von drei Parallelproben)

Extraktions- mittel	mg Mg gefunden/100 ml		
	$\text{MgCO}_3$	dolomit. Mergel	Nodosen- verwitterungs- boden
$\text{H}_2\text{O}$	0,3	—	0,07
0,03 n $\text{CaCl}_2$	0,868	0,77	1,25
0,03 n $\text{SrCl}_2$	1,5	0,87	1,16

Es soll offen bleiben, ob diese Reaktionen bei allen Dolomiten derartig wünschgemäß ablaufen, da diese Substanzen teilweise sehr schwer löslich sind. Die Ergebnisse sind daher nicht unbedingt beweiskräftig, sie werden aber durch die später beschriebenen Austauschversuche bestätigt.

Der Rest des  $\text{HCl}$ -Auszuges bestand nunmehr noch aus den beiden Fraktionen „festgelegt“ und „austauschbar“. Jetzt wurde der austauschbare Anteil in der unten beschriebenen Weise bestimmt und hiervon abgezogen. Dadurch ergaben sich Zahlen für die „festgelegte“ Fraktion der drei Nährstoffe. Die Säulen in Abb. 5 zeigen, daß dieser Anteil beim Calcium kaum vorhanden war, bei Kalium etwa 80%



und beim Magnesium sogar etwa 96% des in Salzsäure löslichen Anteiles ausmachte. Nun ist verständlich und bekannt, daß Calcium im Tonkristall kaum vorkommt. Kalium sitzt dagegen zwischen den Schichten der illitartigen Tonmineralien sowie den Tonmineralien mit

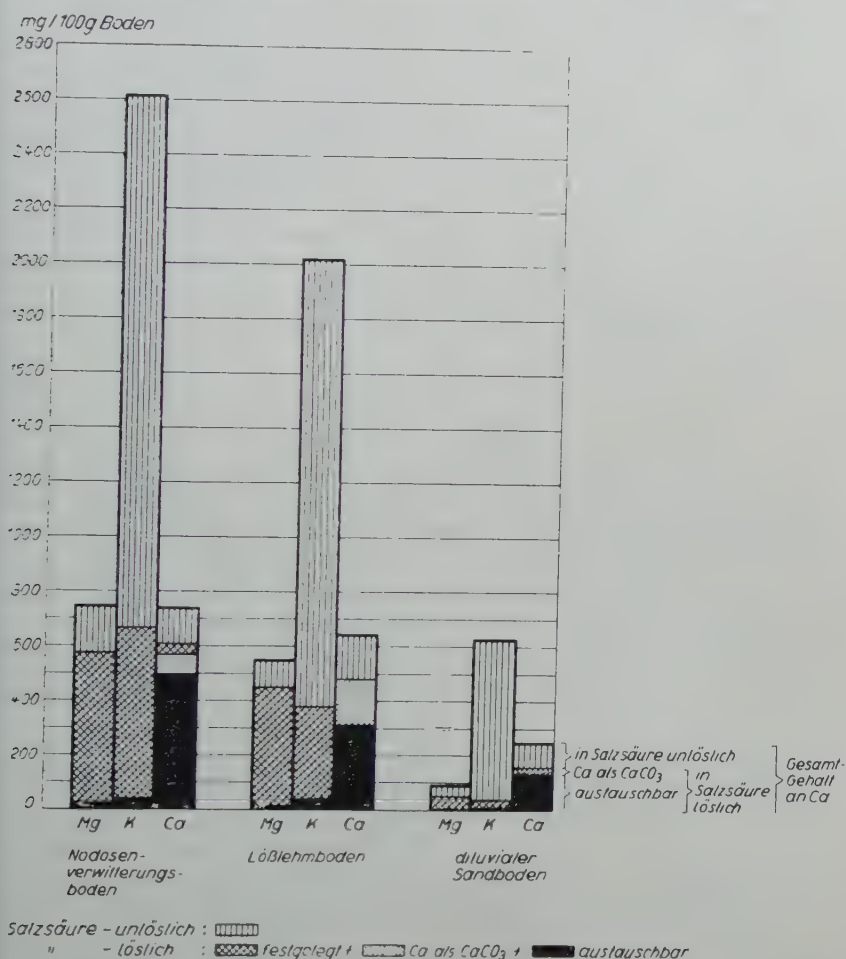


Abb. 5. Der Gehalt dreier Böden an Magnesium, Calcium und Kalium sowie dessen Aufteilung in die verschiedenen Fraktionen.

Wechselagerungsstruktur. Da diese nur beschränkt quellbar sind, dürfte es dort nur teilweise austauschbar sein. Es könnte also, sofern derartige Tonmineralien vorhanden sind (nach Schroeder [35], Stremme [41] und Jasmund [15] ist dies stark anzunehmen in unseren Böden), nur sehr langsam ausgetauscht werden und müßte infolgedessen bei der Bestimmung des Austausch-Kaliums nur unvoll-

ständig erfaßt werden. Der Rest ginge erst bei HCl-Behandlung mehr oder weniger quantitativ in Lösung und stellte daher das „festgelegte“ Kalium dar.

Demgegenüber befindet sich das Magnesium außer in anderen leicht zersetzlichen Silikaten im Oktaeder verschiedener Arten von 3-Schicht-tonmineralien (Biotit-Illit, Attapulgit, Vermikulit, Montmorillonit, evtl. Tonmineralien mit Wechsellagerungsstruktur), welche ebenfalls vorkommen dürften, und kann ohne Zerstörung des Kristalles nicht ausgetauscht werden. Die Säulen in Abb. 5 verdeutlichen, daß diese „festgelegte“ Fraktion den größten Teil des Magnesiums im Boden überhaupt ausmachte. Sollten diese Annahmen zu Recht bestehen, dann müßte das austauschbare Magnesium genau wie das austauschbare Calcium im Unterschied zum austauschbaren Kalium sehr exakt bestimmbar sein. Also war es erforderlich, die austauschbaren Fraktionen der drei Elemente näher zu untersuchen.

### 3. Die Analyse der austauschbaren Fraktionen von Mg, Ca und K

Zur Klärung der angeschnittenen Fragen wurde zunächst eine zweistündige Ausschüttelung des Bodens<sup>1)</sup> mit 0,03 n  $\text{CaCl}_2$ -Lösung so oft wiederholt, bis im Auszug kein Magnesium mehr zu finden war (Verhältnis Boden zu Lösung 1 : 20 bzw. 1 : 10). Dabei ergab sich, daß das austauschbare Kalium tatsächlich nicht genau erfaßbar war, da es dauernd (sehr langsam) weiter nachgeliefert wurde, während aber beobachtet werden konnte, daß Magnesium rasch abnahm, bis der Boden keine nachweisbaren Mengen mehr abgab (Tab. 5).

Da bei allen drei Böden die gleichen Tendenzen hinsichtlich der Abnahme des Gehaltes an Magnesium und Kalium in den aufeinanderfolgenden Extraktionslösungen auftraten, erscheint es gerechtfertigt, sich bei den Zahlenangaben im folgenden auf einen Boden, und zwar auf den Lößlehm Boden, zu beschränken. Die absoluten Unterschiede zwischen den drei Böden sind aus Abb. 6 zu entnehmen.

Zur Ermittlung des gesamten austauschbaren Magnesiums und Kaliums wurden die in den einzelnen Auszügen enthaltenen Mengen summiert. Dabei war jedoch zu beachten, daß sich durch Abzentrifugieren des Bodens nicht die gesamte Austauschlösung entfernen läßt, ein gewisser Anteil (10% beim Verhältnis Boden : Lösung = 1 : 10, 5% beim Verhältnis 1 : 20 beim Lößlehm Boden) der ausgetauschten Ionen also im Boden zurückbleibt und bei der nächsten Extraktion wieder erscheint. Der bei der jeweils voraufgehenden Ausschüttelung zurück-

<sup>1)</sup> Sämtliche Austauschversuche wurden mit an der Luft getrocknetem Boden durchgeführt.

Tab. 5. Im 0,03 n  $\text{CaCl}_2$ -Auszug des Lößlehm Bodens gefundenen Mengen an  $\text{Mg}^{++}$  und K<sup>+</sup> bei nacheinander erfolgenden Extraktionen (Angaben in mg/100 g Boden, jeweils als Mittelwerte von drei Parallelproben)

Extraktion (x)	A. Boden: Lösung = 1:10					B. Boden: Lösung = 1:20				
	Mg		K		pH-Wert	Mg		K		pH-Wert
	gefunden (y) in 100 ml <sup>1)</sup>	aus- getauscht	gefunden (y) in 100 ml <sup>1)</sup>	aus- getauscht		gef. (y) in 100 ml <sup>1)</sup>	aus- getauscht	gef. (y) in 100 ml <sup>1)</sup>	aus- getauscht	
1.	8,7	8,7	12,9	12,9	7,3	10,8	10,8	14,4	14,4	7,3
2.	3,8	3,0	6,5	5,2	7,2	2,34	1,8	9,0	8,3	7,2
3.	1,6	1,2	5,3	4,6	7,2	0,81	0,7	6,0	5,5	7,2
4.	0,6	0,4	4,1	3,6	7,2	0,27	0,23	3,7	3,4	7,2
5.	0,19	0,13	3,0	2,6	7,2	—	—	2,6	2,4	7,2
6.	0,08	0,06	2,4	2,1	7,1	—	—	1,7	1,6	7,3
7.	—	—	1,9	1,7	7,2	—	—	1,3	1,2	7,1
Summe		13,49		32,7			13,53		36,8	

<sup>1)</sup> Es wurden jeweils nur aliquote Anteile untersucht und deren Gehalt auf die im gesamten Auszug (100 ml) enthaltenen Mengen umgerechnet.

gebliebene Anteil war also zu subtrahieren, bevor summiert wurde<sup>1)</sup>. Daraus erklärt sich die Spalte „ausgetauscht“ in Tab. 5.

Die Übereinstimmung der Mg-Summen in beiden Extraktionsreihen (Verhältnis 1 : 10 und Verhältnis 1 : 20) zeigt, daß es sich beim austauschbaren Magnesium tatsächlich um eine wohldefinierte Fraktion handelte. Dagegen stimmen naturgemäß die Summen der K-Auszüge nicht überein, da Kalium noch laufend weiter nachgeliefert wurde. Wie sich bei einer späteren Versuchsreihe an demselben Boden zeigte, war auch nach zehn Extraktionen die K-Abgabe noch nicht beendet. Die jedoch sehr langsam erfolgende Nachlieferung ließ nur noch K-Mengen von weniger als 1,3 mg K/100 g Boden ( $= < 0,0033 \text{ mval/100 ml}$  bei einem Verhältnis von Boden : Lösung von 1 : 10) in der Lösung erscheinen, deren Bestimmung in der angegebenen Weise mit Schwierigkeiten verbunden war. Deshalb wurde auf eine Erfassung des Endpunktes verzichtet. Die Ergebnisse bestätigen auch so recht gut die Vermutung, daß die austauschbaren Fraktionen von Magnesium und Kalium in den untersuchten Böden unterschiedlich gebunden waren.

Um Calcium in diese Betrachtungen mit einbeziehen zu können, wurden die Extraktionen unter Verwendung von  $\text{SrCl}_2$ - statt  $\text{CaCl}_2$ -Lösung wiederholt (10 g Boden : 100 ml 0,03 u Lösung). Tab. 6 zeigt die Ergebnisse für den Lößlehm Boden.

Als erstes ergibt sich, daß die Gesamtmenge an austauschbarem Magnesium wiederum recht gut mit der in Tab. 5 errechneten übereinstimmt. Dasselbe gilt für die Summe der ersten sieben Extraktionen beim Kalium (bei der  $\text{CaCl}_2$ -Extraktion wurden nur sieben durchgeführt). Kalium hört übrigens auch hier wieder nicht auf nachzufließen. Ein Vergleich der Einzelergebnisse mit denjenigen der Tab. 5 erbringt auch den Beweis, daß die Werte der  $\text{CaCl}_2$ -Extraktionen von denjenigen der  $\text{SrCl}_2$ -Extraktionen nur im Bereich der unvermeidlichen Fehler abweichen, daß also  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{Sr}^{++}$  in gleicher Weise am Umtausch teilnahmen.

Es erhebt sich nun die Frage, inwieweit dieser Ionenaustausch eindeutig erkennbaren Gesetzmäßigkeiten gehorcht (vgl. [28]). Ein Blick auf die Werte für  $y$  (Tab. 6) führt beim Magnesium zu der Vermutung, daß sie beim Eintragen in ein lineares Diagramm eine Abklingungskurve ergeben. Sie müßten also, sofern dies zutrifft, der Gleichung

$$(1) \quad y = y_0 e^{-ax}$$

$y =$  in der gesamten  $x$ .  
 Extraktionslösung gefundene Menge  
 $x =$  Zahl der Extraktionen

<sup>1)</sup> Bei der ersten Extraktion wurden 10 g bzw. 5 g Boden mit 100 ml Lösung geschüttelt. Bei den folgenden erhielten die noch nassen, abzentrifugierten Böden jeweils 90 bzw. 95 ml Lösung.



Tab. 6. Austausch von  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $K^+$  gegen  $Sr^{++}$  durch wiederholte Extraktion mit 0,03 n  $SrCl_2$ -Lösung (1:10) (Angaben in mg/100 g Lößlehm Boden, jeweils als Mittelwerte von drei Parallelproben)

Extraktion	Mg		K		Ca		
	gefunden in 100 ml ( $y = y'^3$ )	ausgetauscht	gefunden in 100 ml ( $y = y'^3$ )	ausgetauscht	gefunden in 100 ml ( $y^3$ )	Ca gefunden ohne Karbonat in 100 ml ( $y'^3$ )	ausgetauscht
1.	8,9	8,9	12,9	12,9	206	201,4	201,4
2.	3,7	2,8	7,0	5,7	94	87,4	67,3
3.	1,4	1,0	5,0	4,3	43	35,6	26,9
4.	0,55	0,41	4,1	3,6	22,7	14,9	11,3
5.	0,2	0,14	3,0	2,6	12,2	4,2	2,7
6.	0,08	0,06	2,6	2,3	9,5	1,5	1,1
7.	—	—	2,0	1,7	8,7	0,7	0,5
8.	—	—	1,8	1,6	8,0	—	—
9.	—	—	1,5	1,3	8,0	—	—
Summe		13,31		36,0 <sup>1)</sup> 33,1 <sup>2)</sup>			311,2

und den sich daraus ergebenden Beziehungen

$$(1a) \quad \frac{y}{y_0} = e^{-ax} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} a = \text{Konstante} \\ y_0 = \text{hypothetischer Wert von } y \text{ bei} \\ x = 0 \end{matrix}$$

$$(1b) \quad \frac{y_3}{y_2} = \frac{y_2}{y_1} = e^{-a} = \frac{y_x}{y_{x-1}}$$

gehorchen bzw. der logarithmischen Form von Gl. (1)

$$(1c) \quad \ln y = \ln y_0 - ax$$

Letzteres ist durch Eintragen in ein halblogarithmisches Diagramm sehr leicht nachzukontrollieren. Es ergab sich hierbei in der Tat der Verlauf einer Geraden, wie dies Gl. (1c) fordert (Abb. 6). Dadurch kann das Ergebnis in folgender Weise gedeutet werden:

Das im Boden austauschbar gebundene Magnesium wird durch Austausch gegen Strontium in einem bestimmten Verhältnis in die Lösung gedrängt, es „dissoziiert“ unter dem „ $Sr^{++}$ -Beschuß“. Demnach gilt also

$$(2) \quad y = a' z_x \quad \begin{matrix} a' = \text{„Dissoziationsgrad“}^4) \\ z_x = \text{Vor der } x. \text{ Extraktion aus-} \\ \text{tauschbar gebundene Menge} \end{matrix}$$

<sup>1)</sup> Summe aller neun Extraktionen.

<sup>2)</sup> Summe der ersten sieben Extraktionen.

<sup>3)</sup> Erklärung S. 183 (Fußnote).

<sup>4)</sup> Der Dissoziationsgrad  $a$  eines Elektrolyten ist definiert als Bruchteil der in wässriger Lösung gespaltenen Moleküle. Im vorliegenden Falle wird  $Mg^{++}$

Dieses Verhältnis, d. h. der „Dissoziationsgrad“  $a'$ , ist bei gegebener Austauschlösung offenbar durch den T-Wert des Bodens bedingt. Letzteres geht aus einem Vergleich der Neigungen der Mg-Kurven bei den drei verschiedenen Böden hervor (vgl. Abb. 6).

Zwischen den beiden Konstanten  $a$  und  $a'$  bestehen folgende Beziehungen:

Wenn nach Gl. (2)

$$(2a) \quad y_1 = a' z_1$$

gilt, dann muß definitionsgemäß unter Berücksichtigung des im Boden zurückbleibenden Teiles  $\left(\frac{y_1}{p}\right)^{1)}$

$$(2b) \quad z_1 - y_1 + \frac{y_1}{p} = z_2$$

sein. Einsetzen von Gl. (2a) ergibt daraus

$$(2c) \quad z_1 - a' z_1 + \frac{a' z_1}{p} = z_2$$

und

$$(2d) \quad 1 - a' + \frac{a'}{p} = \frac{z_2}{z_1}$$

Andererseits folgt aus der Division von  $\frac{y_1}{y_2} = \frac{a' z_1}{a' z_2}$

$$(2e) \quad \frac{y_1}{y_2} = \frac{z_1}{z_2},$$

und durch Einsetzen von (2e) in Gl. (2d) ergibt sich

$$(2f) \quad 1 - a' + \frac{a'}{p} = \frac{y_2}{y_1} = e^{-a} \quad 2)$$

Aus (2f) errechnet sich der „Dissoziationsgrad“ zu

$$(4) \quad a' = \frac{p - e^{-a} p}{p - 1} = \frac{(1 - e^{-a}) p}{p - 1}$$

jedoch nicht allein durch die  $H_2O$ -Dipole abgespalten, sondern vor allem durch seinen Ersatz gegen  $Sr^{++}$ . Daher wird  $a'$  als „Dissoziationsgrad“ bezeichnet, zumal sich auch die Molekeln der Sorptionskomplexe nicht in echter Lösung befinden.

<sup>1)</sup>  $\frac{1}{p}$  = der nach dem Abzentrifugieren im Boden zurückgebliebene Teil der ausgetauschten Kationen = der zurückgebliebene Teil der Extraktionslösung.

<sup>2)</sup> Mit (3)  $a'' = \left(a' - \frac{a'}{p}\right)$   $a''$  = scheinbarer „Dissoziationsgrad“

gilt (2g)  $1 - a'' = \frac{y_2}{y_1} = e^{-a}.$

Einsetzen von Gl. (4) und (1 b) in Gl. (2 a) ergibt

$$(5) \quad z_1 = \frac{y_1(p-1)}{\left(1 - \frac{y_2}{y_1}\right)p}$$

Mit ihrer Hilfe läßt sich aus den Mg-Gehalten der ersten beiden Auszüge und dem Anteil der Auszüge, der im Boden zurückbleibt, auf den gesamten Gehalt des Bodens an austauschbarem Magnesium schließen. Für den angeführten Lößlehm Boden ergibt sich mit  $p = 10$ :

$$z_1 = \frac{8,9 \cdot 9}{(1 - 0,41) \cdot 10} = \frac{80,1}{5,9} = 13,57 \text{ mg Mg/100 g Boden}$$

Tab. 7 veranschaulicht, daß die in dieser Weise berechneten Zahlen für das gesamte austauschbare Mg mit den durch vollständige Summierung gefundenen im Bereich der unvermeidlichen Fehler übereinstimmen.

Tab. 7. Vergleich der aus den ersten beiden Extraktionen errechneten mit den durch vollständigen Austausch bestimmten Gehalten an austauschbarem Magnesium

Boden	mg Mg/100 g Boden	
	errechnet	gefunden
Lößlehm Boden . . . . .	13,57	13,31
dil. Sandboden . . . . .	2,85	2,86
Nodosenverw.-Boden . .	20,25	20,86

Anders als beim Magnesium ist es beim Kalium. Hier ändert sich die Neigung der halblogarithmischen Kurven (Abb. 6). Es sind also anscheinend mindestens zwei verschiedene „Dissoziationsgrade“  $a_1$  und  $a_2$  vorhanden. Doch soll hierauf nicht eingegangen werden<sup>1)</sup>. Im vorliegenden Zusammenhang genügt es zu erkennen, daß Kalium offenbar verschiedene Träger besitzt, an denen es mit verschiedener Haftfestigkeit sorbiert ist. Dies würde der Vermutung entsprechen, daß das Kalium aus den Zwischenschichtlagen der glimmerartigen Tonmineralien nur langsam in die Lösung gelangen kann, während der leicht abgegebene erste Teil von Sorptionsträgern stammen könnte, welche das K<sup>+</sup> ähnlich wie das Mg<sup>++</sup> nur oberflächlich bzw. zwischen stark quellbaren Schichten sorbiert halten.

Nach diesen Grundsätzen sollten sich auch die Ergebnisse der Ca-Analysen erklären lassen. Hier geht jedoch nicht nur austauschbares Calcium in Lösung, sondern auch ein gewisser Teil des Ca-Karbonates. Deshalb strebt die Zahlenreihe der Tab. 6 nicht dem Grenzwert 0 zu, sondern dem Wert  $S = 8 \text{ mg Ca/100 g Boden}$ , welcher an-

<sup>1)</sup> Genauere Behandlung in der Dissertation (33).

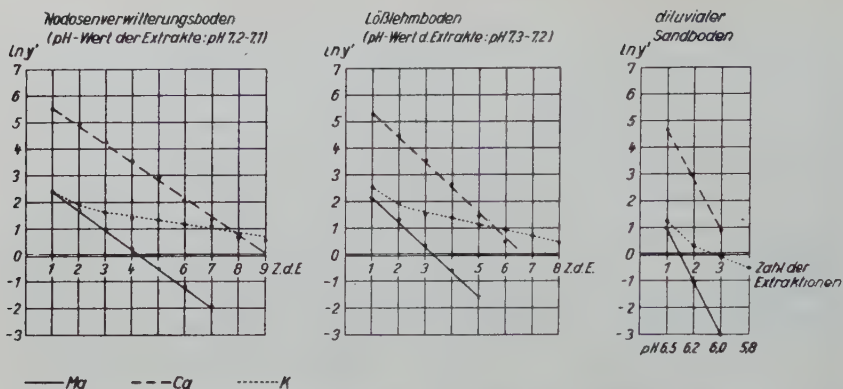


Abb. 6. Austausch von  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$  und  $K^+$  gegen  $Sr^{++}$  durch wiederholte Extraktion mit 0,03 n  $SrCl_2$  (1 : 10). ( $y'$  = die aus der austauschbaren Fraktion stammenden Mengen von Mg, Ca und K, die in der betreffenden Extraktionslösung gefunden wurden; alle Punkte sind Mittelwerte von drei Parallelproben.)

Die Werte von  $y'$  sind in mg/100 g Boden angegeben.

scheinend der aus dem  $CaCO_3$  bei jeder Extraktion in Lösung gehenden zuzüglich der im Boden nach dem Zentrifugieren zurückbleibenden Ca-Menge entspricht. Nimmt man nun an, daß sich diese Menge im Sinne eines scheinbaren „Ca-Dissoziationsgrades“  $a''$  zwischen Boden und Lösung verteilt, so müßte sich ausrechnen lassen, wieviel Calcium bei jeder Extraktion vom gefundenen Wert abzuziehen ist, um den Einfluß des  $CaCO_3$  auf die Werte von  $y$  auszuschalten. Diese jeweils abzuziehenden Mengen  $s_x$ <sup>1)</sup> entsprechen nämlich den Summen der ersten  $x$  Glieder einer unendlichen konvergenten geometrischen Reihe, deren Glieder  $b_1 \dots b_x$  sind und deren Gesamtsumme  $S$  ist. Diese Reihe besitzt das Anfangsglied

$$(7) \quad b_1 = s_1 = a'' S,$$

und als Quotient zweier aufeinanderfolgender Glieder ergibt sich

$$(8) \quad a = 1 - a''$$

Ist  $a''$  bekannt, dann kann (da  $S$  näherungsweise meßbar ist)  $s_x$  nach den für derartige Reihen geltenden Gesetzen

$$(9) \quad s_x = b_1 + b_2 + \dots + b_x$$

<sup>1)</sup> Es gilt also:  $y' = y - s_x$  (6)

Bei den Mg- und K-Analysen ist  $y = y'$ , da hier keine an Karbonat gebundene Fraktion existiert

$y$  = in der gesamten  $x$ . Extraktionslösung gefundene Menge

$y'$  = aus der austauschbaren Fraktion stammende Mengen der  $x$ . Extraktion

$s_x$  = bei der  $x$ . Extraktion gefundene Mengen, die aus dem Karbonat stammen.



und

$$(10) \quad b_x = b_{x-1} \cdot a$$

für jeden Wert von  $x$  berechnet werden. (Genaue Ableitung siehe [33].)

Die näherungsweise Ermittlung von  $a''$  aus den Meßgrößen  $y_1, y_2$  und  $S$  läßt sich folgendermaßen durchführen:

Für  $y_2^{(1)}$  gilt einerseits gemäß Gl. (6)

$$y_2' = y_2 - s_2,$$

zum anderen sollte aber auch nach Gl. (2 g) zutreffen (bei den Mg-Analysen war  $y' = y$ )

$$y_2' = y_1'(1 - a'').$$

Gleichsetzung beider Ausdrücke führt zu

$$y_1'(1 - a'') = y_2 - s_2 \quad \text{und} \quad (y_1 - s_1)(1 - a'') = y_2 - s_2$$

Mit dem über die Berechnung von  $s_x$  Gesagten sind folgende Umformungen möglich:

$$(y_1 - a''S)(1 - a'') = y_2 - [a''S + a''S(1 - a'')]$$

$$y_1 - y_1 a'' - a''S + a''^2 S = y_2 - 2a''S + a''^2 S$$

$$a'' = \frac{y_1 - y_2}{y_1 - S}$$

Für den in Tab. 6 angeführten Boden ergibt sich hiernach

$$a'' = \frac{206 - 94}{206 - 8} = \frac{112}{198} = 0,57$$

Mit Hilfe der beschriebenen Beziehungen (7), (8), (9) und (10) wurden nunmehr der Anteil des aus dem  $\text{CaCO}_3$  stammenden Calciums an den Meßwerten  $y_1 - y_7$  berechnet und nach Gl. (6) (Fußnote) die Zahlen für  $y_1'$  bis  $y_7'$  ermittelt. Diese müssen, halblogarithmisch aufgetragen, wiederum eine Gerade ergeben, sofern beim Calcium überhaupt ein einigermaßen feststehender „Dissoziationsgrad“ vorhanden ist. In der Tat traf dies mit guter Näherung zu (Abb. 6).

Trotzdem könnte man einwenden, daß dieses Verfahren mit einer prinzipiellen Unzulänglichkeit behaftet ist. Die Annahme, daß bei jeder Extraktion gleich viel  $\text{CaCO}_3$  in Lösung geht, ist unbewiesen und trifft sicherlich nicht exakt zu. Besonders dann wird dies der Fall sein, wenn der Boden sehr wenig  $\text{CaCO}_3$  enthält. Die Ergebnisse bedürfen daher anderweitiger Bestätigung. Deshalb wurde von denselben Böden das isotopisch verdünnbare Calcium bestimmt. Der Versuch ging von folgendem Gedankengang aus:

Schüttelt man einen Boden mit einer radioaktiv markierten Ca-Lösung (in unserem Falle 0,03 n  $\text{CaCl}_2$ -Lösung), dann verteilt sich das radioaktive Calcium mit der Zeit gleichmäßig unter sämtliche beweglichen Ca-Ionen des Systems, also auch unter das austauschbare Calcium des Bodens. Wird der Boden nunmehr abzentrifugiert und in der Lösung die Radioaktivität des Calciums bestimmt, so wird sich eine um so stärkere Verringerung dieser Größe gegenüber der Ausgangsaktivität herausstellen, je mehr bewegliches Calcium der Boden enthielt. Auf Grund dieser Aktivitätsabnahme<sup>1)</sup> läßt sich die im Boden vorhandene bewegliche Ca-Menge berechnen, wie dies in ähnlicher Weise schon *Barbier* (2) vorschlägt. Es gilt:

$$(11) \quad \frac{R}{r} \cdot m_r = \text{Bewegliche Ca-Menge des gesamten Systems} \\ \text{(Ca-Menge der Lösung + des Bodens)}^{2)}$$

$$(12) \quad \left( \frac{R}{r} \cdot m_r \right) - m_r = B = \text{Bewegliche (isotopisch verdünnbare) Ca-Menge des Bodens}^{2)}$$

$r$  = Spezifische Radioaktivität des Calciums der Lösung nach dem Schütteln und der Entfernung des Bodens

$R$  = Spezifische Radioaktivität des Calciums der ursprünglichen Ca-Lösung, welche  $m_r$  gelöstes Calcium enthält.

In dieser Weise kann man das austauschbare Calcium jedoch nur dann bestimmen, wenn keine anderen Verbindungen des Bodens  $\text{Ca}^{40}$  gegen  $\text{Ca}^{45}$  umtauschen. Diese Gefahr lag, da die Böden sehr wenig  $\text{H}_2\text{O}$ -lösliches Calcium enthielten, lediglich beim  $\text{CaCO}_3$  nahe. Deshalb wurde der Versuch zunächst mit einer reinen  $\text{CaCO}_3$ -Aufschlammung durchgeführt, welche eine etwas größere  $\text{CaCO}_3$ -Menge enthielt als der karbonatreichste Boden (gefälltes  $\text{CaCO}_3$ ).

Bei der Ermittlung von  $R$  und  $r$  wurde stets so vorgegangen, daß in dem gleichen Volumen Lösung das Calcium mit  $\text{NH}_4$ -Oxalat gefällt und die Radioaktivität der festen Präparate bei Sättigung<sup>3)</sup> gemessen wurde.

Abb. 7 zeigt, daß der Aktivitätsbefall nach 150 Minuten noch kein Ende erreicht hatte, das Gleichgewicht sich also sehr langsam einstellte. Dadurch bestand die Möglichkeit festzustellen, ob der Austausch des grobkristallinen  $\text{CaCO}_3$  des Bodens eine merkliche Rolle spielte, sofern sich das Gleichgewicht zwischen dem Calcium der Lösung und dem sorbierten Calcium des Bodens wesentlich schneller einstellte. In der Tat ergab sich, daß zwischen den 30 und den 60 Minuten geschüttelten Bodenproben kein Unterschied in der Aktivität

<sup>1)</sup> Aktivität = Radioaktivität.

<sup>2)</sup> Die Gl. (11) und (12) lassen sich aus den von *Barbier* (2) angegebenen Formeln herleiten.

<sup>3)</sup> Sättigung bedeutet, daß von den untersten Schichten des Präparates keine Strahlung mehr ins Zählrohr gelangt (Selbstabsorption), eine geringe Änderung der Ca-Menge also keine Änderung der gemessenen Impulszahl mit sich bringt.

bestand (Abb. 7). Daraus ist zu schließen, daß 1. die Gleichgewichtseinstellung zwischen den Kationen der Lösung und den austauschbaren Kationen des Bodens (zum mindesten beim  $\text{Ca}^{++}$ ) sehr schnell erfolgt und daß 2. der  $\text{Ca}^{++}$ -Austausch des grob kristallinen  $\text{CaCO}_3$  des Bodens

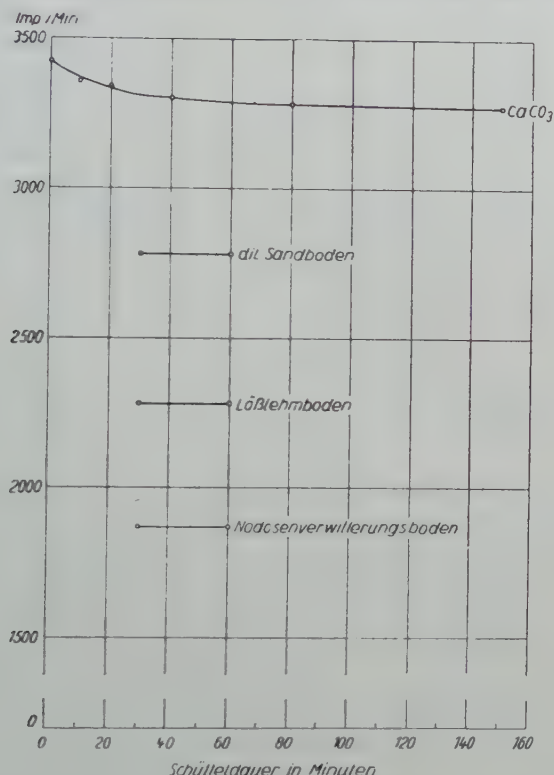


Abb. 7. Die Bestimmung des isotopisch verdünnbaren Calciums.  
Erklärungen im Text.

in der Tat keine bedeutende Rolle spielte; denn beim reinen (gefällten)  $\text{CaCO}_3$  nahm die Aktivität zwischen 30 und 60 Minuten um 0,6% von insgesamt 5% ab.

Für die Berechnung der Analysenergebnisse sei ein Beispiel, und zwar wiederum das des Lößlehm Bodens, angeführt.

$$R = 3425 \pm 38^1) \text{ Imp./Min.}$$

$$r = 2281 \pm 30 \text{ Imp./Min.}$$

$$m_r = 60 \text{ mg Ca}$$

$$B = \left( \frac{3425}{2281} \cdot 60 \right) - 60 \cong 30 \text{ mg Ca/10 g Boden} \\ \cong 300 \text{ mg Ca/100 g Boden}$$

<sup>1)</sup>  $\sigma$  absolut bei  $n = 5$  (jede Probe 5 mal 2 Minuten gemessen).

Die übrigen Ergebnisse sind aus Tab. 10 abzulesen, wobei gleichzeitig der Vergleich mit den in der vorher beschriebenen Weise als Summe der Einzelextraktionen ermittelten möglich ist. Es ergibt sich eine hinreichende Übereinstimmung. Damit dürfte erwiesen sein, daß die vorher angeführten Analysenergebnisse zu Recht bestehen, daß also auch Calcium einen einigermaßen konstanten „Dissoziationsgrad“ bei den drei Böden besaß.

Tab. 8 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die „Dissoziationsgrade“ der drei Elemente bei den untersuchten Böden.

Tab. 8. Die „Dissoziationsgrade“ von Mg, Ca und K bei drei verschiedenen Böden (Erklärung im Text)

Boden	Mg	Ca	K
Lößlehm . . . . .	$0,69 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,07$ ; $0,9^1$ )
diluvialer Sand . . .	$0,91 \pm 0,015$	$0,89 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,2$ ; $1,0$
Nodosenverwitterungs- boden . . . . .	$0,57 \pm 0,015$	$0,55 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,1$ ; $0,87$

Während bei Magnesium und Calcium die Streuung (Formel S. 178,  $\sigma_{\text{abs.}}$ ) der nach Formel (4) und Gl. (1 b) unter Berücksichtigung der Beziehung (6) aus sämtlichen aufeinanderfolgenden Wertepaaren von  $y'$  berechneten  $a'$  relativ gering erscheint, erreicht sie beim Kalium sehr hohe Werte. Dies beruht einerseits auf dem sehr großen relativen Meßfehler der Differenz zweier Extraktionswerte, sofern diese beinahe gleich groß sind. Andererseits dürfte dies aber auch durch die mangelhafte Gleichgewichtseinstellung beim Kalium bedingt sein (zu kurze Schüttelzeit, wenn Kalium nur noch aus den Illiten nachgeliefert wird).

Immerhin zeigt sich, daß Magnesium und Calcium in gleicher Weise sorbiert werden und unter den gegebenen Bedingungen eine sehr ähnliche Haftfestigkeit besitzen, wenn auch Magnesium etwas leichter abgegeben zu werden scheint. Dies entspricht den häufig vertretenen Anschauungen, daß sich die Haftfestigkeit gleichwertiger Kationen umgekehrt proportional zu ihrer Hydrathülle verhält (32, 43).

Andererseits ist damit jedoch nicht gesagt, daß unter Umständen nicht auch ganz andersartige Tendenzen auftreten können [im alkalischen Bereich evtl. festere Sorption des Magnesiums an negativen Si-O-Gruppen von Tonmineralien bzw. bei andersartiger Mineralzusammensetzung (oder Verwendung anderer Untersuchungsmethoden) überhaupt Fehlen eines konstanten „Dissoziationsgrades“]. Sicher ist jedoch auf unseren mitteldeutschen Böden im wesentlichen mit der hier gefundenen Tendenz zu rechnen.

<sup>1)</sup> Berechnung der beiden „Dissoziationsgrade“  $a_1'$  und  $a_2'$  für K in der Dissertationsarbeit (33).



Das Kalium wurde von den untersuchten Böden viel schwerer abgegeben als Calcium und Magnesium, zum mindesten was seine Hauptmenge anbelangt. Dies wurde bereits mit seiner Nachlieferung aus illitartigen Tonmineralien in Verbindung gebracht.

#### 4. Die Dynamik der einzelnen Fraktionen

Da beim Magnesium und beim Kalium eine große Menge „festgelegt“ gefunden wurde, war es interessant zu erfahren, wie schnell diese Substanzen unter natürlichen Verhältnissen in Lösung gehen. Zwei Böden (der besagte Lößlehm Boden und der Nodosenverwitterungsboden), welche durch die  $\text{SrCl}_2$ -Extraktionen sämtliches austauschbare Magnesium abgegeben hatten (die letzte K-Abgabe betrug bei beiden 1,5 mg K/100 g Boden), wurden ein halbes Jahr feucht stengelassen und dann erneut der  $\text{SrCl}_2$ -Extraktion unterworfen. Tab. 9 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 9. Die Nachlieferung von Magnesium und Kalium in mg/100 g Boden. (Die Analyse auf Calcium ist unterblieben, da die Böden  $\text{CaCO}_3$  enthielten, welches sich mit dem im Boden verbliebenen  $\text{SrCl}_2$  weitgehend umgesetzt hatte)

Extraktion	Nodosenverwitterungs- boden		Lößlehm Boden	
	Mg	K	Mg	K
1.	1,05 <sup>1)</sup>	4,7 <sup>1)</sup>	0,6 <sup>2)</sup>	4,3 <sup>2)</sup>
2.	0,45	2,6	0,2	2,2
3.	—	1,9	—	1,7
Summe	1,5	9,2	0,8	8,2
Von der „festgelegten“ Fraktion mobilisiert	2,7 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>	> 14,7 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>	1,8 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>	> 23,9 <sup>0</sup> / <sub>00</sub>

Es ergibt sich also, daß das „festgelegte“ Magnesium und das „festgelegte“ Kalium tatsächlich zu mobilisieren sind, sofern diese Ionen kaum mehr in oberflächlich sorbiertem Zustand vorkommen. Man kann also annehmen, daß zwischen dem „festgelegten“ und dem austauschbaren Magnesium bzw. Kalium ein Gleichgewicht besteht, wobei allerdings beim Kalium die Gleichgewichtseinstellung bedeutend rascher erfolgt (schnellere Nachlieferung). Dies unterstützt die wiederholt ausgesprochene Ansicht, daß Kalium aus den Zwischenschichten der glimmerartigen Tonminerale nachgeliefert wird, während Magnesium wohl aus der Oktaederschicht stammt.

<sup>1)</sup>  $\sim 10\%$  des bei der allerersten Extraktion abgegebenen Mg und  $\sim 50\%$  des zuerst gelieferten K.

<sup>2)</sup> Vgl. die Gehalte der allerersten Auszüge in Tab. 6.

### Zusammenfassung

Nach vorheriger Überprüfung verschiedener analytischer Methoden, von denen jedoch nur die flammenphotometrische Ca-Bestimmung hier nähere Erläuterung erfuhr, wurden zum Zwecke der Untersuchung des Bindungszustandes von Magnesium, Calcium und Kalium bei drei sehr verschiedenen Böden folgende Fraktionen getrennt erfaßt:

1. Der wasserlösliche Anteil,
2. der austauschbar + wasserlöslich gebundene Anteil,
3. die in Salzsäure löslichen Mengen (austauschbar + wasserlöslich gebunden sowie „festgelegt“ und als Erdalkalikarbonat vorliegend) und
4. die mit Salzsäure nicht in Lösung zu bringenden Anteile (Flußsäureaufschluß).

Tab. 10 gibt eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse. Es zeigte sich, daß beim Kalium der größte Teil ( $\sim 80\%$ ) nur durch den Flußsäureaufschluß gewonnen werden konnte und daher anscheinend in den primären Silikatmineralien fest gebunden vorlag, während bei Calcium und Magnesium auf diese Form nur etwa 25% entfielen. Von den übrigen, also in Salzsäure löslichen Substanzen, gehörten beim Calcium (unter Einschluß des  $\text{CaCO}_3$ ) beinahe 100%, beim Kalium etwa 10% bis 12% und beim Magnesium (es waren keine erwähnenswerten Mengen von  $\text{MgCO}_3$  vorhanden) etwa 4—5% zur austauschbaren Fraktion. Wasserlösliche Substanzen waren in allen drei Böden so gut wie nicht vorhanden. Daraus ergab sich beim Kalium und Magnesium das Vorhandensein eines recht großen „festgelegten“ Anteiles, welcher beim Calcium nicht auftrat.

Da die austauschbar gebundene Fraktion von Magnesium, Calcium und Kalium für die Ernährung der Pflanzen vermutlich die größte Bedeutung besitzt, gelangte sie noch eingehender zur Untersuchung, indem die Böden wiederholt der Ausschüttelung mit  $\text{SrCl}_2$ -Lösung unterworfen wurden. Dabei zeigte sich, daß der Mg- und der Ca-Gehalt in den aufeinanderfolgenden Auszügen rasch abnahmen, bis die Böden kein austauschbares Magnesium und Calcium mehr abgaben, während sich der K-Gehalt erst zwar auch schnell, dann jedoch nur schleppend verringerte. Ein Endpunkt der Kaliumabgabe konnte überhaupt nicht beobachtet werden. Auf Grund dieser Tatsachen sowie auf Grund des bedeutend leichteren Überganges von Kalium als von Magnesium aus dem „festgelegten“ in den austauschbaren Zustand beim längeren feuchten Stehenlassen des Bodens wurden als Sitz des „festgelegten“ Kaliums die K-Zwischenschichten der Illite, als Sitz des „festgelegten“ Magnesiums vor allem die Oktaeder der Drei-Schichttonminerale angesehen.



## Literaturverzeichnis

1. Balks, R., Fortschritte in der Untersuchung der Kulturböden auf Magnesium und die Mikronährstoffe. *Ztschr. ldw. Vers. u. Unters.* **1**, 524—539 (1955).
2. Barbier, G., Lesaint, M., et Tyskiewicz, E., Recherches au moyen d'isotopes, sur les phénomènes d'autodiffusion dans le sol et sur l'alimentation des plantes. *Ann. Agronomique*, livraison du Nr. 6 de 1954, p. 923—959.
3. Blue, W., and Eno, Ch., Magnesium status of soils in the Suwannee valley area of Florida. *S. Sc.* **82**, 51—63 (1956).
4. Brioux, C., et Jouis, E., *Ann. Agr.* **2**, 146—169 (1932) (zit. nach [14]).
5. Bussmann, A., Die Magnesiumbestimmung mit Titangelb. *Ztschr. anal. Chem.* **148**, 413—427 (1956).
6. Drosdoff, M., and Nearpass, C., Quantitative microdetermination of magnesium in plant tissue and soil extracts. *Anal. Chem.* **20**, 673—674 (1948).
7. Ferrari, Th., and Sluijsmans, C., Mottling and magnesium deficiency in oats and their dependence on various factors. *Pl. a. Soil* **VI**, 262—299 (1955).
8. Freytag, H., Über eine flammenphotometrische Rubidiumbestimmungsmethode und ihre Anwendung auf physiologische Untersuchungen der Stoffaufnahme junger Pflanzen. *Diss. Jena* 1952.
9. Gericke, S., Die Magnesiumversorgung der westdeutschen Landwirtschaft. *Die Phosphorsäure* **15**, 116—132 (1955).
10. Gruppe, W., Vergleichende Blatt- und Bodenuntersuchungen in Apfelplantagen und -baumschulen unter besonderer Berücksichtigung von Kalium und Magnesium. III. Das Auftreten von Kalium- und Magnesiummangel bei Apfelbäumen in Nordwest-Deutschland (Erhebungsuntersuchungen). *Die Gartenbauwiss.* **2** (20), 3—29 (1955).
11. Hunter, A., Yield and composition of alfalfa at change of the Ca: Mg relation in soil. *S. Sc.* **67**, 53—62 (1949).
12. v. Itallie, Th., Magnesiummangel und Ionenverhältnisse in Getreidepflanzen. *Bod. u. Pflanzenern.* **5** (50), 303—334 (1937).
13. Jacob, A., Zur Frage der Magnesiadüngung. *Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.* **47** (92), 179—197 (1949).
14. —, *Magnesia, der fünfte Pflanzenhauptnährstoff.* Stuttgart 1955.
15. Jasmund, K., Die silikatischen Tonminerale. *Monogr. zu „Angew. Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“* Nr. 60, Weinheim-Bergstr. 1955.
16. Kelley, W., Dore, W., and Brown, S., The nature of base exchange material . . . *S. Sc.* **31**, 25—45 (1931).
17. Kropik, K., Die flammenphotometrische Calciumbestimmung. *Ztschr. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.* **70** (115), 138—140 (1955).
18. Loew, O., Die Bedeutung der Kalk- u. Magnesiasalze. *Landw. Versuchsstation* **41**, 467—475 (1892).
19. Marshall, C., The electrochemistry of the clay minerals in relation to pedology. *Transact. 4. Intern. Congr. of Soil Science*, 71—82 (1950).
20. —, *The colloid chemistry of the silicate minerals.* New York 1949.
21. Michael, G., Über die Aufnahme und Verteilung des Magnesiums und dessen Rolle in der höheren grünen Pflanze. *Bodenk. u. Pflanzenern.* **25**, (70), 65—120 (1941).
22. Mulder, E., Nitrogen magnesium relationships in crop plants. *Pl. a. Soil* **VII**, 341—376 (1956).
23. Peech, M., and English, L., Rapid microchemical soil tests. *S. Sc.* **57**, 167—195 (1944).



24. Peter, H., Unveröffentlicht (persönliche Mitteilung).
  25. Prince, A., Zimmermann, M., and Bear, E., The magnesium supplying powers of 20 New Jersey soils. *S. Sc.* **63**, 69—78 (1947).
  26. Ramann, E., *Ern. der Pflanze* **23**, 28 (1927) (zit. nach [14]).
  27. Riehm, H., Ulrich, B., und Ulrich, M., Schnelle Bestimmung der Kationen-Sorpt.-Kapazität. *Landw. Forschung* **VI**, 95—105 (1954).
  28. Saidel, Th., Neue Ergebnisse von Untersuchungen über die Lösungsgesetze des Umtausches von Bodenkationen. *Bodenk. u. Pflanzenern.* **21/22** (66/67), 601—621 (1940).
  29. Samson, S., De bepaling van magnesium met behulp van thiazolgeel. *Chemisch Weekblad* **50**, 213—218 (1954).
  30. Schachtschabel, P., Das pflanzenverfügbare Magnesium des Bodens und seine Bestimmung. *Ztschr. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.* **67** (112), 9—24 (1954).
  31. —, Der Magnesiumversorgungsgrad nordwestdeutscher Böden und seine Beziehungen zum Auftreten von Mangelsymptomen an Kartoffeln. *Ztschr. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.* **74** (119), 202—219 (1956).
  32. Scheffer, F., und Schachtschabel, P., *Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde. Teil I, Bodenkunde.* Stuttgart 1952.
  33. Schilling, G., Über den Gehalt mitteldeutscher Böden an Magnesium und dessen Bindungszustand. *Diss. Jena* 1957.
  34. —, Über die Magnesiumbestimmung mit Titangelb. *Ztschr. ldw. Vers.- u. Unters. (im Druck)*.
  35. Schroeder, D., Tonminerale mit Wechsellagerungsstruktur im Löß. *Ztschr. Pflanzenern., Düngung u. Bodenk.* **70** (115), 17—22 (1955).
  36. Sluijsmans, C., Enkele voordelen van visuele waarnemingen, in het bijzonder bij het magnesiumonderzoek en de magnesiumadviesgeving. *Landbouwvoorlichting*, Jan. 1955.
  37. —, Magnesiumvoorziening. *Ons Platteland* **1**, April 1955.
  38. Staikoff, Zw., Einfluß des Aziditätsgrades auf die Sorption von Calcium und Magnesium im Boden. *Bodenk. u. Pflanzenern.* **21/22** (66/67), 581—601 (1940).
  39. —, Über das Vorkommen von schwer löslichen Magnesiumsalzen, die die Bestimmung des Austauschmagnesiums beeinträchtigen. *Bodenk. u. Pflanzenern.* **28** (73), 105—118 (1942).
  40. Stout, R., and Overstreet, W., Soil chemistry in relation to inorganic nutrition of plants. *Ann. Rev. of Plant Physiology* **1**, 305—342 (1950).
  41. Stremme, H., Die charakteristischen Tonminerale einiger Hauptbodentypen. *Ztschr. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.* **65** (109), 1—9 (1954).
  42. Utescher, K., Chemische Bodenanalyse und Molekularverhältnis. *Ztschr. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk. A* **11**, 265—281 (1928).
  43. Walton, H., Ion exchange equilibria. In: Nachod, F., *Ion exchange.* New York 1949.
  44. Wiegner, G., und Jenny, H., *Abstr. Proc. First Intern. Congr. Soil Sc.* **2**, 46—51 (1927) (zit. nach [25]).
  45. Wilberg, E., Lithium-Aufnahme bei Roggenkeimpflanzen. *Diss. Jena* 1951.
  46. Woodbridge, C., Magnesium deficiency in apple in British Columbia. *J. Agr. Sc.* **35**, 350—357 (1955). *Ref. Ber. d. wiss. Biolog.* **101**, 276 (1956).
-

# Zur Geochemie des Quecksilbers

Von **F. Heide** und **G. Böhm**, Jena

Mit 2 Abbildungen im Text

Daten zur Geochemie des Quecksilbers liegen noch nicht sehr reichlich vor. Die Konzentration dieses Elementes ist sehr gering und nur durch die hochempfindliche Mikromethode von A. Stock und seinen Mitarbeitern (Nachweisgrenze  $0,01 \mu\text{g}$ ) wurde eine quantitative Bestimmung dieser geringen Hg-Mengen in normalen Gesteinen möglich. Mit Hilfe der Spektralanalyse (Spezialmethode von E. Preuß [1940]) gelingt der Nachweis nur bis zu  $0,1 \mu\text{g}$ . Untersuchungen über den Quecksilbergehalt des Saalewassers gaben Veranlassung, auch den Hg-Gehalt der karbonatigen und tonigen Gesteine des Muschelkalk-Röt-Profiles von Steudnitz und Göschwitz nördlich und südlich von Jena zu bestimmen, in denen schon mehrfach die Konzentration von Spurelementen (Ba, Sr, Cu, Zn, As, Pb) von F. Heide und Mitarbeitern festgestellt worden waren.

## Methode

Zur Hg-Bestimmung in den Gesteinen des obengenannten Muschelkalk-Röt-Profiles wurde die etwas abgeänderte Methode nach Stock und Mitarbeitern angewandt. Das fein zerkleinerte Material wurde in ein Glühschiffchen aus Pyrolan eingewogen und in einem Pyrolanrohr (Pyrolan 610 des VEB Porzellanwerk Neuhaus-Schiernitz) von 24 mm Innendurchmesser langsam auf  $800^\circ$  erhitzt und 4 Std. auf dieser Temperatur gehalten, wobei während dieser Zeit ein Luftstrom von etwa 40 l/std hindurchgeleitet wurde. Die durch eine Wasserstrahlpumpe angesaugte Luft wurde vorher durch ein Kalziumchloridrohr und eine Waschflasche mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet und durch ein in flüssige Luft getauchtes U-Rohr von etwaigen Quecksilberspuren befreit. Die von der Probe abgegebenen Quecksilberdämpfe wurden in einem in flüssiger Luft gekühlten U-Rohr kondensiert. Mit abdestillierendes Wasser sammelte sich vornehmlich in einer Ausbauschung im Anfangsteil des U-Rohres. Als am besten geeignetes Material zur Verbindung des Pyrolanrohres mit den anschließenden Glasteilen bewährte sich Isolatorenkitt 66 S, der sich gegenüber den auftretenden Temperaturschwankungen als unempfindlich erwies.

Das in der U-Vorlage befindliche Quecksilber wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit je 5 ml Chlorwasser gelöst. Die Lösungen wurden in einem Elektrolysengefäß gesammelt, das Quecksilber elektrolytisch auf einen Kupferdraht zur Abscheidung gebracht, von diesem abdestilliert und das erhaltene Metallkügelchen unter dem Mikroskop ausgemessen.

Von den verwendeten Chemikalien erwiesen sich frei von Quecksilber: bidestilliertes Wasser, Natronlauge, Kalziumchlorid und Chlor. Dasselbe gilt für den Isolatorenkitt 66 S und die benutzten Schläuche.

Zahlreiche Parallelbestimmungen des Quecksilbers in Wässern, Schweb und Gesteinen ergab eine relative Standardabweichung der Methode von 5%.

### Ergebnisse

In der Tab. 1 sind die gefundenen Quecksilberwerte zusammengestellt. In den Spalten 4—6 sind noch zum Vergleich die Werte für die drei chalkophilen Metalle Pb, Zn und Cu des gleichen Profils nach F. Heide und H. Lertz (1955) und F. Heide und E. Singer (1950) wieder mit angeführt und in Spalte 7 das gewichtsmäßige Verhältnis von Hg : Pb : Zn : Cu mit  $Hg = 1$ .

Für reine oder fast reine Kalksteine des Muschelkalkes (Nr. 1—12) ergibt sich daraus ein mittlerer Quecksilbergehalt von 0,048 g/t. Die Werte schwanken nur wenig zwischen den Extremen 0,1 und 0,028. Der Wert für das Gestein Nr. 9, 0,10 g/t, entspricht auch Höchstwerten für Zn und Cu der Kalksteine (s. Abb. 1 und Tab. 1). Der Höchstwert für Pb für Kalksteine fällt dagegen mit normalen Werten von Hg, Zn und Cu zusammen. Die tonigen Gesteine des Röt (Nr. 14 bis 17) enthalten im Mittel 0,188 g/t. Hier schwanken die Werte zwischen 0,10—0,32 g/t. Die beiden Höchstwerte für Hg fallen wiederum mit den beiden Höchstwerten für Zn und Cu zusammen, Pb zeigt wieder ein etwas abweichendes Verhalten. In Abb. 1 sind die Zahlenwerte für die vier Elemente graphisch wiedergegeben. Die Abbildung zeigt, daß die Kurven für Zn, Cu und Hg recht nahe in ihrem Verlauf übereinstimmen, während die Kurve für Pb davon deutlich abweicht.

Tab. 1 und Abb. 1 ergeben weiter, daß das Quecksilber, ähnlich wie die anderen drei Elemente, in den Tongesteinen eine erheblich höhere Konzentration als wie in den Kalksteinen zeigt. In Tab. 2 sind die Konzentrationsverhältnisse in den Ton- und Karbonatgesteinen des Muschelkalkes und Röts von Steudnitz und Göschwitz für die vier Elemente zusammengestellt.

Für Kupfer und Zn ist die Anreicherung in den Tongesteinen am höchsten und weist ähnliche Zahlenwerte auf. Blei verhält sich erheblich abweichend und zeigt eine viel geringere Anreicherung. Das Quecksilber hat eine Stellung zwischen diesen beiden Extremen. Die Reihe der Konzentrationsfaktoren zeigt dabei

Tabelle I

Lokalität	Stratigraphische Position	Hg g/t	Pb g/t	Zn g/t	Cu g/t	Gewichtsverhältnis Hg: Pb: Zn: Cu
Zement- werk Steudnitz	Oberer Muschel- kalk m <sub>0</sub>	m <sub>02</sub>	1. Gervillien-schichten (Kalkbank) . . . . .	0,032	3	1: 231: 94: 94
	Mittlerer Muschel- kalk mm	m <sub>01</sub>	2. Trochitenkalk . . . . .	0,028	3	1: 204: 107: 107
		mm	3. Wulstkalk . . . . .	0,040	5	1: 220: 100: 125
			4. Untere Schaumkalkbank δ <sub>1</sub> . . . . .	0,038	6	1: 303: 105: 158
		τ	5. Untere Terebratulabank	0,035	5	1: 229: 143: 143
	Unterer Muschel- kalk mu	mu <sub>1</sub>	6. Mittlerer Wellenkalk . . .	0,035	6	1: 186: 114: 171
		oo	7. Oolithbank α . . . . .	0,034	5	1: 176: 118: 147
		mu <sub>1</sub>	8. Unterer Wellenkalk . .	0,032	5	1: 188: 125: 156
		mu <sub>1</sub>	9. Blaugrauer Kalkschiefer, 2 m über der gelben Grenzbank . . . . .	0,100	7	1: 80: 130: 70
		so <sub>3</sub>	10. Strohgelbe Plattenkalke	0,036	4	1: 389: 111: 111
			11. Myophoria-Platten über den Coelestinbänken . .	0,070	9	1: 86: 114: 129
	Oberer Röt		12. Desgl. unter den Coele- stinbänken . . . . .	0,097	10	1: 67: 103: 103
			13. Desgl. etwa 1 m unter 12	0,120	70	1: 142: 583: 583
			14. Flaserige Mergel 4 m unter 12 . . . . .	0,220	150	1: 82: 727: 682
	Mittlerer Röt	so <sub>2</sub>	15. Roter Mergelton . . .	0,320	140	1: 53: 375: 438
	Unterer Röt	so <sub>1</sub>	16. Graugrüner Mergelton unter der Muschelbreccie	0,107	60	1: 140: 561: 561
			17. Desgl., Bruchsole über fossilfreien Gipsen . . .	0,100	70	1: 330: 700: 700
Zementwerk Göschwitz						



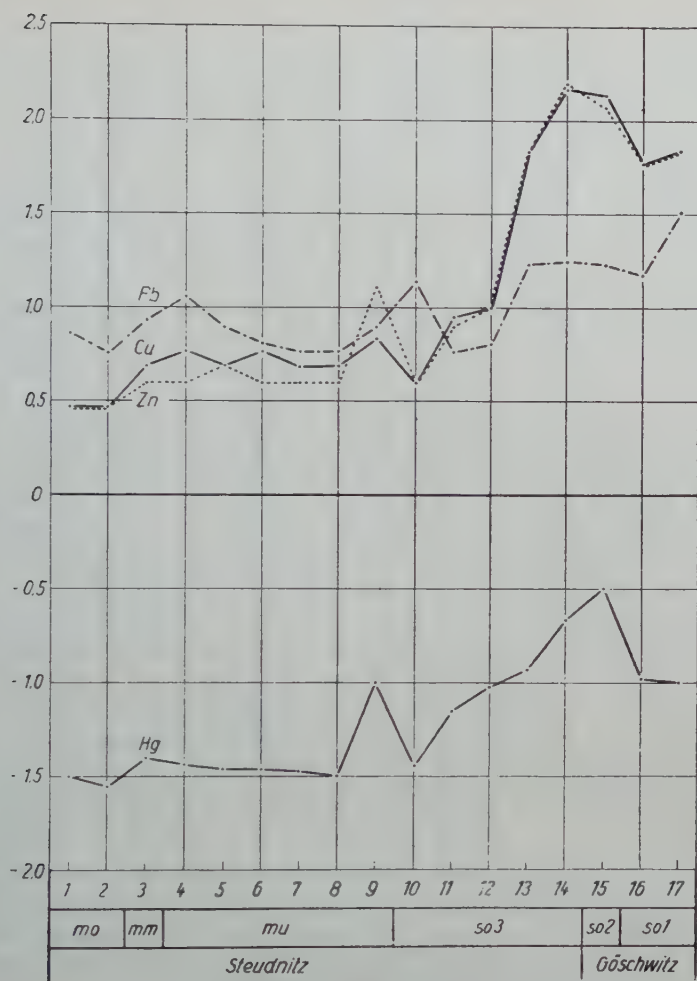


Abb. 1

Tabelle 2

Element	Gewichtsverhältnisse in Ton- und Karbonatgesteinen
Cu	$T : K = 105 : 5,66 = 18,6$
Zn	$T : K = 102,5 : 5,5 = 18,6$
Hg	$T : K = 0,187 : 0,048 = 3,9$
Pb	$T : K = 20,8 : 7,9 = 2,6$

einen gesetzmäßigen Gang: die Werte nehmen mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente

Tabelle 3

	Cu	Zn	Hg	Pb
Ordnungszahl Z . . .	29	30	80	82
Ionenradius (2 <sup>+</sup> ) R in Å . . . . .	0,83	0,87	1,12	1,32
Ionenpotential $\Phi = \frac{W}{R}$	2,41	2,29	1,79	1,52
Konzentrationsfaktoren T : K . . . . .	18,6	18,6	3,9	2,6

a b. In der Tab. 3 sind einige geochemische Eigenschaften der vier Elemente zusammengestellt und mit den Anreicherungsfaktoren verglichen. Die Anreicherungsfaktoren sind außer mit der Ordnungszahl auch mit dem Ionenradius umgekehrt proportional und zeigen damit auch einen gleichen Gang wie die Werte für das Ionenpotential  $\Phi = \frac{W}{R}$

In Abb. 2 sind für die vier Elemente in das Goldschmidtsche Diagramm die Ionenpotentiale eingetragen. Es ist aus ihr zu ersehen, daß die beiden Elemente mit den höchsten Anreicherungsfaktoren, Zink und Kupfer, der Grenze zum Feld der Hydrolysate sehr nahe stehen.

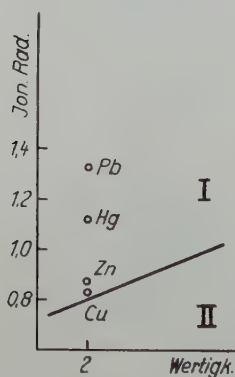


Abb. 2

Zu bemerken ist, daß die angeführten klaren Beziehungen der Anreicherungsfaktoren für die Tongesteine nur für die sich in einem flachen, gut durchlüfteten Schelfmeer abgesetzten Sedimente gilt, für die keine Beeinflussungen durch andere geochemische Vorgänge (Entgasung ins Meer usw.) erfolgt sind. Zieht man die Konzentrationen der vier Elemente für sämtliche Ton- und Karbonatgesteine in Betracht, besteht die angegebene Gesetzmäßigkeit nicht mehr.

Von Interesse ist weiterhin, wie sich das Verhältnis von Hg zu Pb, Zn und Cu, ausgehend von dem in den Eruptivgesteinen, in dem sekundären Kreisverlauf der genannten Elemente verschoben hat. In Tab. 4 sind die in Frage kommenden Zahlen zusammengestellt. Außer für die Jenaer Muschelkalk- und Rötgesteine sind hier noch die Mittelwerte für Tongesteine und Kalksteine insgesamt in g/t angeführt.

Die hohen Werte für Zink im Saale- und Elbewasser rühren von industriellen Verunreinigungen her (F. Heide und E. Singer, 1954). Das Gewichtsverhältnis von Hg zu Pb, Zn und Cu in den Eruptiv-

Tabelle 4

Stoffassoziation	Hg in g/t	Pb in g/t	Zn in g/t	Cu in g/t
Eruptivgesteine . . . . .	0,1	16	51	70
Hg = 1	1	160	510	700
Tongesteine des Röt von Jena . .	0,187	20,8	103	105
Hg = 1	1	111	548	559
Tongesteine insgesamt . . . . .	0,333	20,5	47	146
Hg = 1	1	62	141	210
Kalksteine des Muschelkalkes von Jena . . . . .	0,048	7,9	4	5
Hg = 1	1	165	83	104
Kalksteine insgesamt . . . . .	0,040	7,7	24	13
Hg = 1	1	193	600	325
Saalewasser, Göschwitz, Jahres- mittel, filtriert <sup>1)</sup> . . . . .	0,067	8,8	178	12
Hg = 1	1	128	2657	179
Elbwasser, Wittenberge, Stichprobe, filtriert <sup>1)</sup> . . . . .	0,089	9,2	121	13
Hg = 1	1	103	1360	146
Meerwasser <sup>1)</sup> . . . . .	0,03	4	5	3
Hg = 1	1	133	167	100
Im Meere % der bei der Verwitter- rung mobilisierten Menge . . . .	0,0514	0,0428	0,0168	0,0073

<sup>1)</sup> µg/l.

gesteinen hat sich im Meerwasser erheblich zugunsten des Quecksilbers verschoben. Die Ursachen dafür sind verschieden. Erstens wird von den vier Elementen ein verschieden großer Anteil vom Land zum Meer in gelöster Form transportiert. Eine Tonne gelöste Substanz des Saalewassers von Göschwitz b. Jena (Jahresmittel) enthält z. B. 33 g Pb, 1 t Schweb 570 g Pb. Gewichtsverhältnis 1 : 17, für Hg sind die entsprechenden Werte dagegen 0,23 g/t und 1,13 g/t, Gewichtsverhältnis 1 : 5. Es wird also ein viel größerer Anteil des gesamten, bei der Verwitterung mobilisierten Bleies mit dem Schweb transportiert und gelangt wohl in die im Meer abgesetzten Sedimente, nicht aber in das Meerwasser, als das bei dem Quecksilber der Fall ist (F. Heide, H. Lerz und G. Böhm, 1957). Zweitens können alle vier Elemente durch direkte Entgasung der Lithosphäre in das Meer gelangen. Das Mengenverhältnis entzieht sich dabei der Kontrolle. Und drittens wird dem Meerwasser ständig eine geringe Menge Quecksilber durch den Regen zugeführt. Stock und Cucuel (1934) fanden einen mittleren Hg-Gehalt von 0,002 g/t im Regenwasser. Die übrigen

Elemente sind im Regenwasser nicht in nachweisbaren Mengen enthalten.

Die Zahlen der letzten Reihe der Tab. 4 zeigen die ausgesprochene thalassoxene Natur der vier Elemente.

### Literatur

1. Heide, F., und Singer, E., Die Naturw. **37**, 541 (1950).
2. Heide, F., und Lertz, H., Chem. d. Erde **17**, 217 (1955).
3. Heide, F., Lertz, H., und Böhm, G., Die Naturw. **44**, 441 (1957).
4. Preuß, E., Z. angew. Min. **3**, 8 (1940).
5. Stock, A., Lux, H., Cucuel, F., und Köhle, H., Z. f. angew. Chem. **46**, 62 (1933).
6. Stock, A., und Cucuel, F., Die Naturw. **22**, 390 (1934).

Jena, Mineralogisches Institut der Universität, August 1957.



## Buchbesprechungen

**Sonder, A.,** Mechanik der Erde. Elemente und Studien zur tektonischen Erdgeschichte. VII und 291 Seiten. Mit 91 Abbildungen und 18 Tabellen im Text und auf 11 Beilagen. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart 1956. Preis gebunden: 42,— DM.

Das Buch zerfällt in zwei Hauptteile: I. Die tektonischen Vorgänge (S. 4—188) und II. Theoretische Geomechanik (S. 190—273). In diesem werden die mechanischen Eigenschaften der Erdkruste, die Tangentialspannung, die Undation der Kruste, die tektonischen Potentiale, Tangentialspannung und Orogenese und die Erdkontraktion behandelt. Bücher mit dem Ziel, das sich der Verfasser stellt, sind für den Petrographen und Geochemiker von erheblichem Interesse, da er eine möglichst exakte und möglichst auch quantitative Charakterisierung des Kräftefeldes, in dem das petrographische und geochemische Geschehen sich abspielt, sehr braucht. Die Beantwortung von Fragen, die der Verfasser in der Einführung stellt: „Was war die Ursache der ständigen tektonischen Umwälzungen? Wie groß ist der gebirgsbildende Druck? Wie entsteht er?“ ist für ihn von ähnlicher Bedeutung wie für den Geologen. „Die physikalisch-mechanischen Reaktionsabläufe der tektonischen Prozesse erläutert nur die mathematische Sprache der Mechanik“, dieser Satz des Verfassers ist von unserem Standpunkt aus durchaus zu unterschreiben, wenn es gelingt, die oft sehr komplexen Erscheinungen so weit in einfache zu zerlegen, daß eine Anwendung der strengen mechanischen Gesetze möglich ist. Daß sich der Verfasser dieser Schwierigkeit durchaus bewußt ist, zeigt nicht nur der Satz im Vorwort, der Leser soll sich nicht darauf versteifen, „in den immer wieder gegebenen festen Zahlenwerten mehr zu sehen als Schätzungsversuche, welche beim gegenwärtigen Stand des Wissens zum Teil noch in weiten Grenzen schwanken können“.

Ein Literaturverzeichnis (10 Seiten) und ein Sach- und Namensverzeichnis (8 Seiten) sind eine wertvolle Ergänzung des Textes. Die drucktechnische Ausstattung des Bandes ist vorzüglich. F. Heide

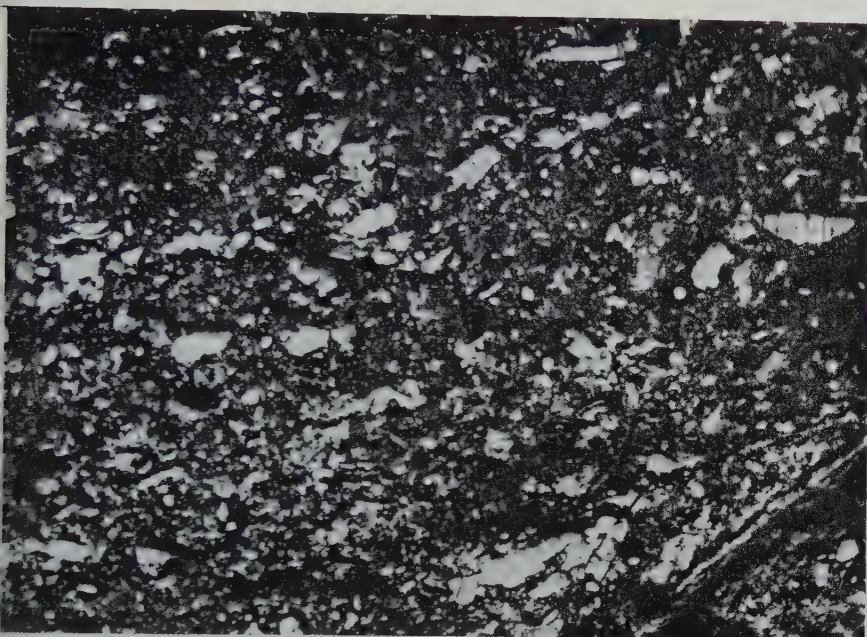
**Mägdefrau, Karl,** Paläobiologie der Pflanzen. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. X und 443 Seiten mit 367 Abbildungen im Text. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena. 1956. Preis gebunden 34,— DM.

Der Umstand, daß nur 3 Jahre seit dem Erscheinen der 2. Auflage (Besprechung Chem. d. Erde XVII, 61. 1954) die Herausgabe einer

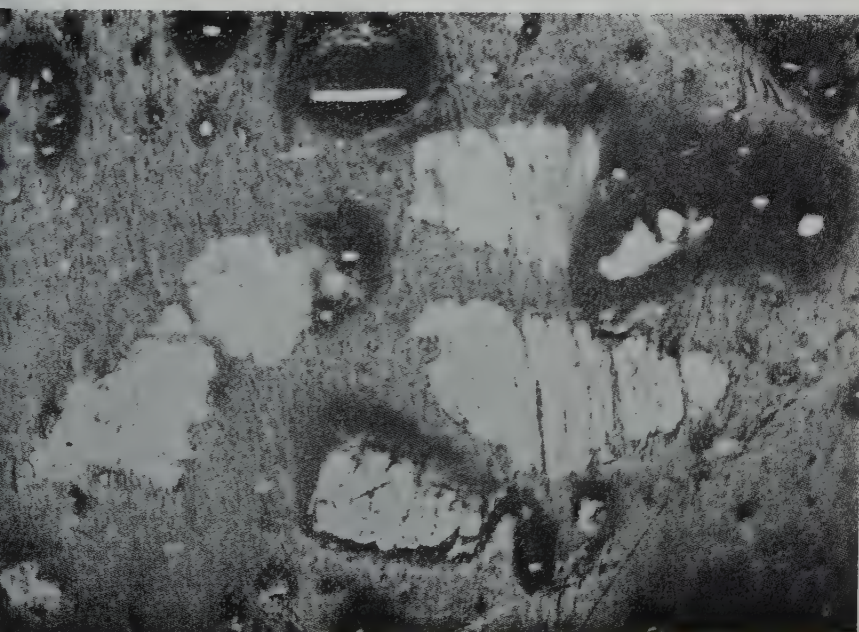
neuen notwendig wurde, zeigt, daß für das Buch von Mägdefrau ein Bedürfnis vorhanden war und daß der Verfasser mit ihm imstande war, diesem Bedürfnis zu entsprechen. Der Text wurde um ein Kapitel, die Abbildungen um 67 vermehrt. Das Buch ist trotzdem nur um 5 Seiten dicker geworden, da der Satzspiegel vergrößert wurde. Begrüßenswert ist die Beifügung von Bildern von 27 bedeutenden Paläobiologen, „um die Erinnerungen an diejenigen Männer wachzuhalten, auf deren Forschungsarbeit der heutige Stand unserer Kenntnis beruht“. Die 3. Auflage ist dem Gedenken von W. Gothan gewidmet. Das Kapitel: Die Gesteinsbildung durch Pflanzen (Phytolithogenese), das den Petrographen und den Geochemiker besonders interessiert, ist gegenüber der zweiten Auflage nicht wesentlich verändert worden. Eine Modernisierung dieses Kapitels ist in einer folgenden Auflage dringend erforderlich.

Die drucktechnische Ausstattung des Bandes ist wieder ganz vorzüglich.

F. Heide



1



2

ne, Tonsteine

VEB GUSTAV FISCHER VERLAG • JENA







3

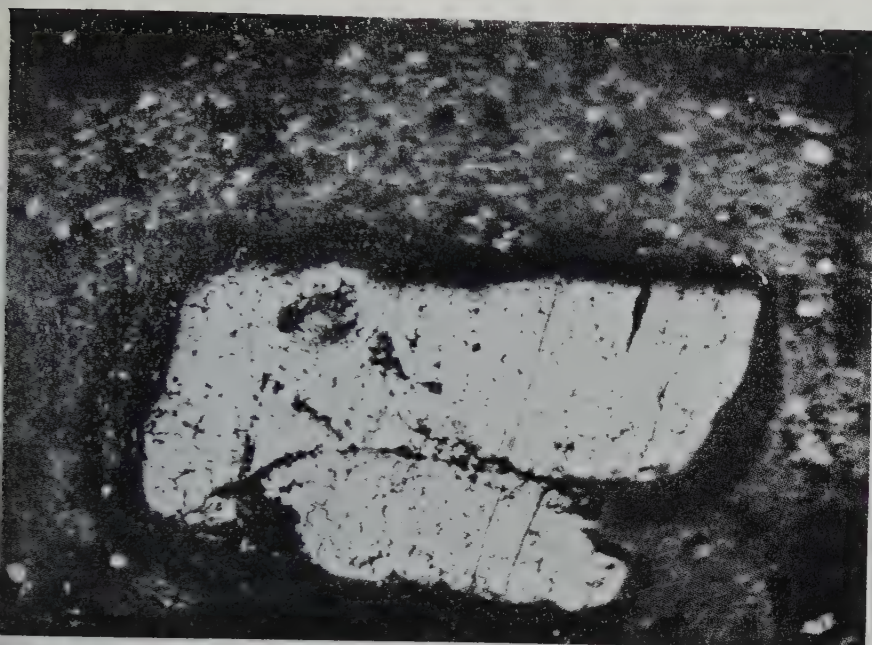


4

ne, Tonsteine

VEB GUSTAV FISCHER VERLAG · JENA





5



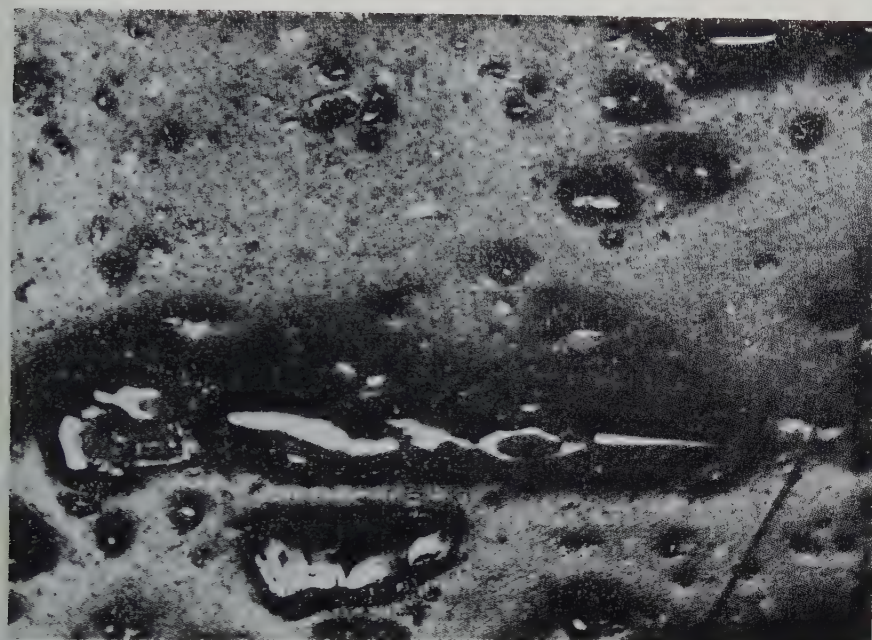
6

ne, Tonsteine

VEB GUSTAV FISCHER VERLAG · JENA







7

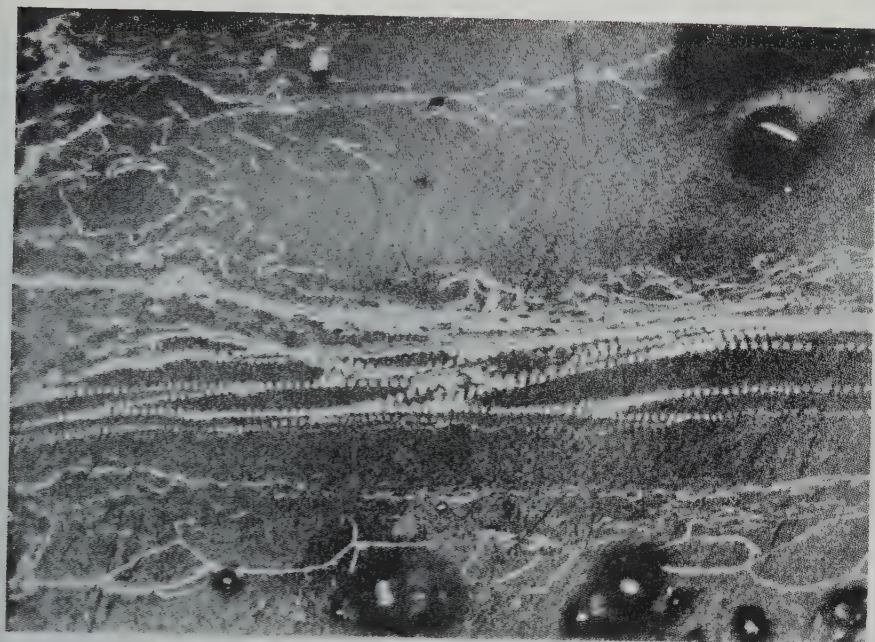


8

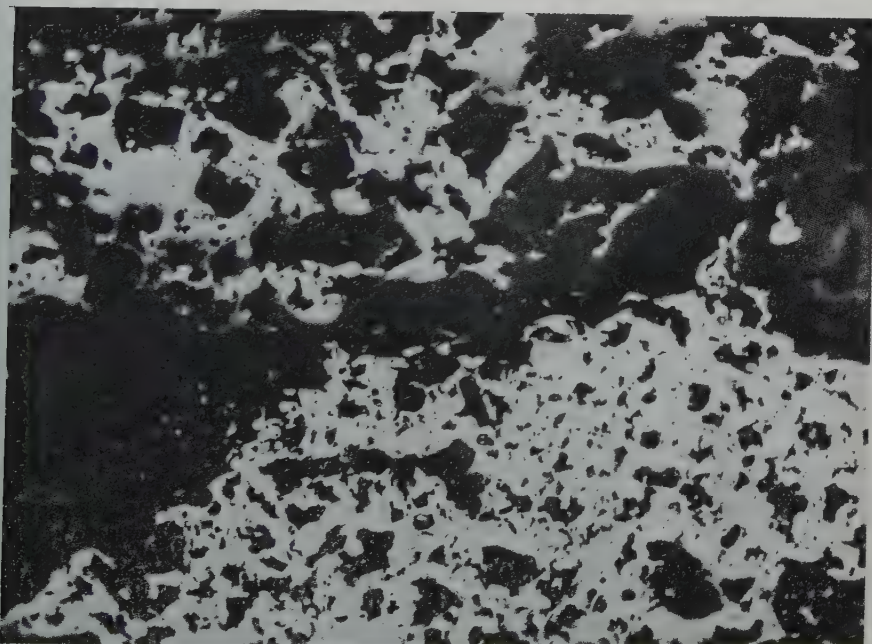
ne, Tonsteine

VEB GUSTAV FISCHER VERLAG • JENA





9



10

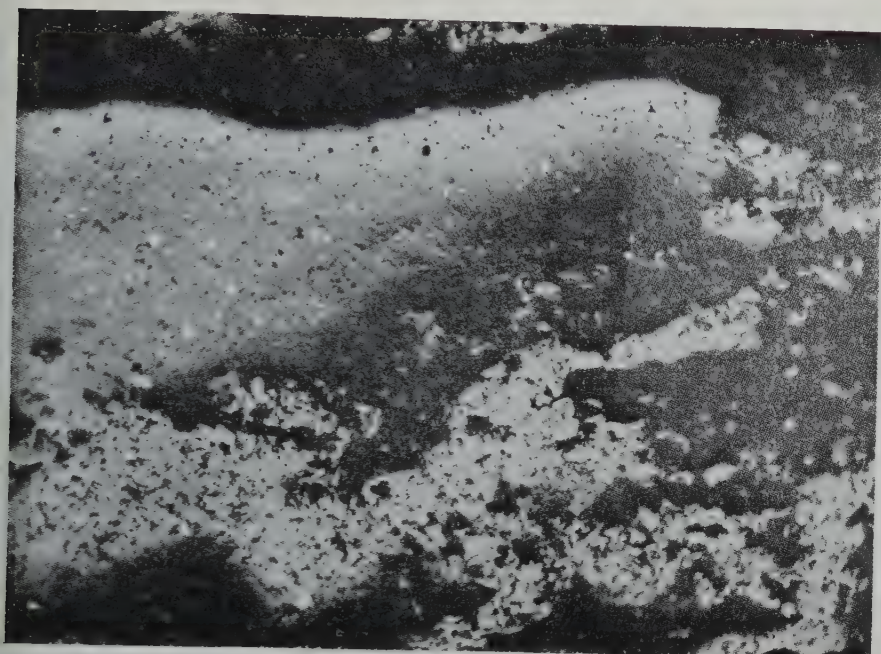
hne, Tonsteine

VEB GUSTAV FISCHER VERLAG • JENA









11



12





13

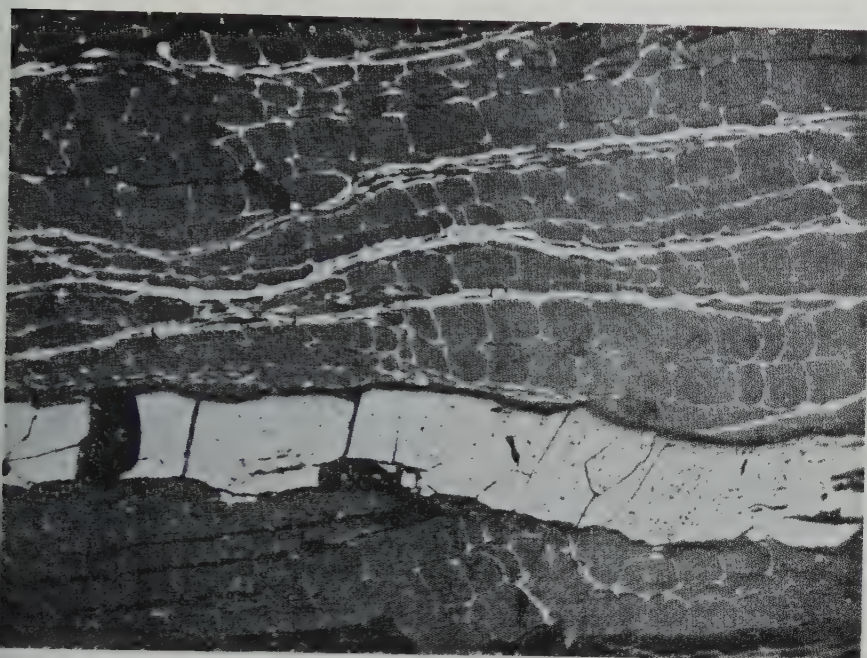


14

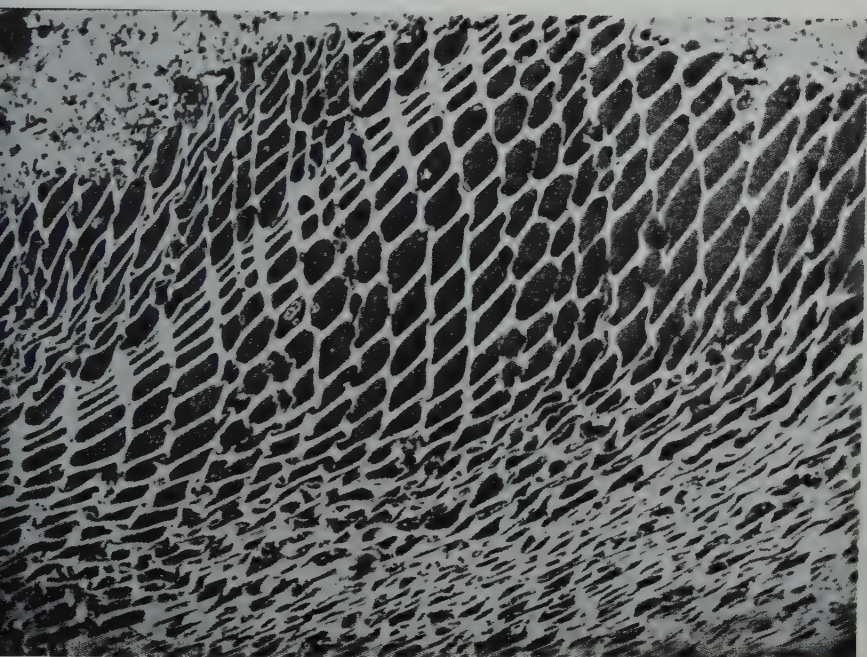
h n e, Tonsteine







15



16

ne, Tonsteine





17



18

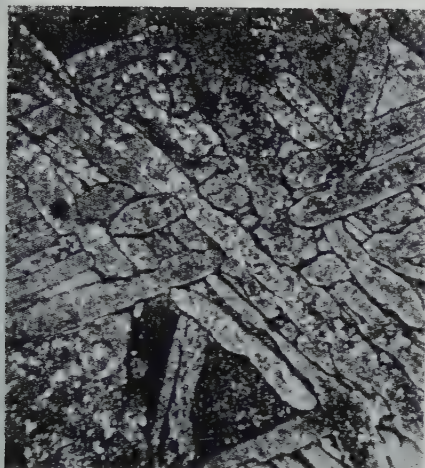
h n e , Tonsteire

VEB GUSTAV FISCHER VERLAG · JENA

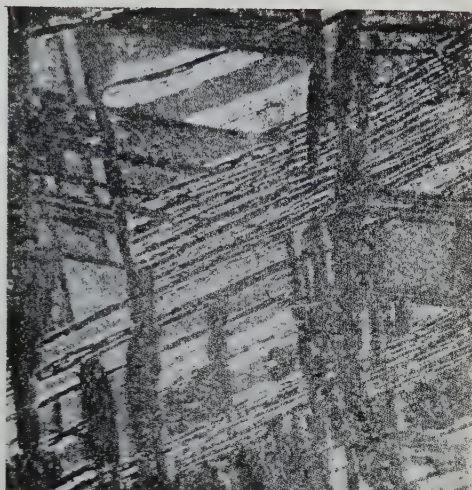








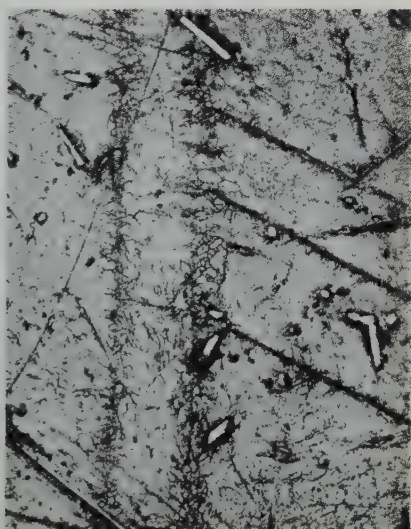
1



2



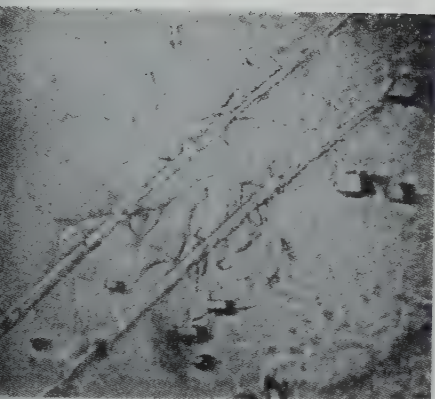
3



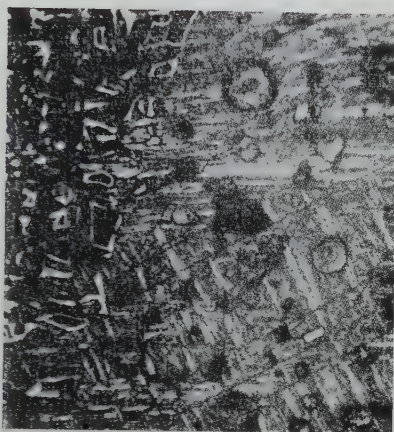
4

gel





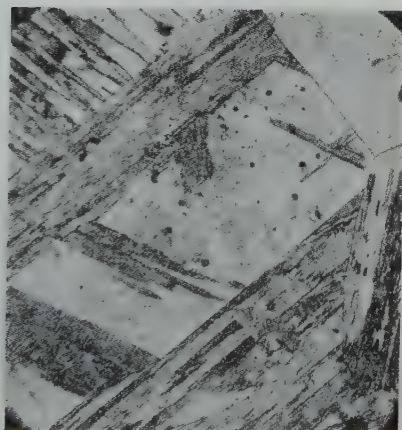
5



6



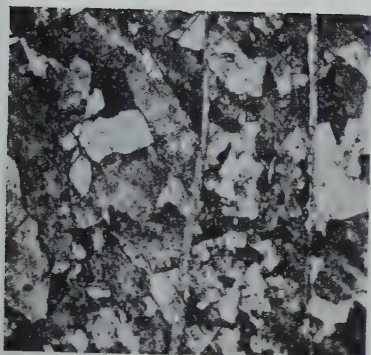
7



8



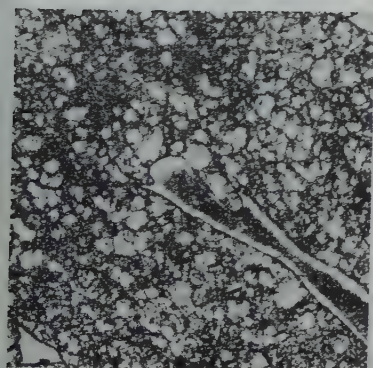




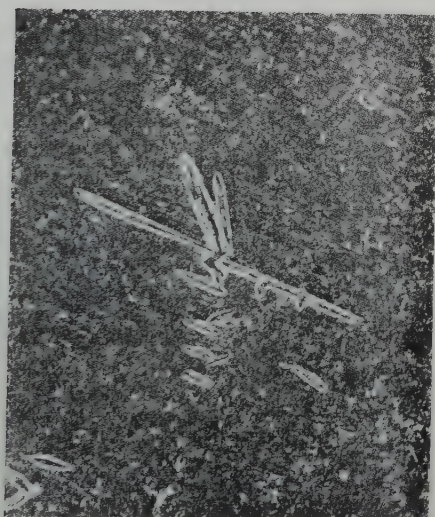
9



10



11

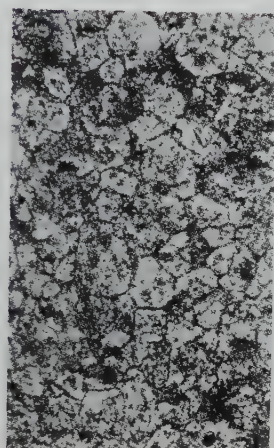


12

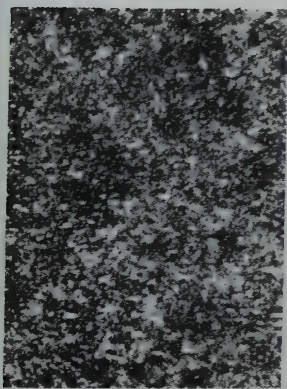




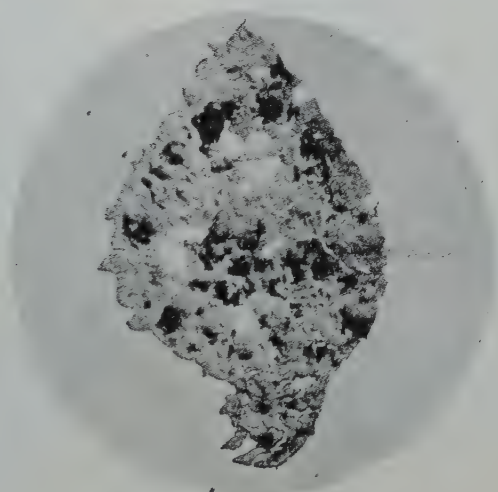
13



14



15



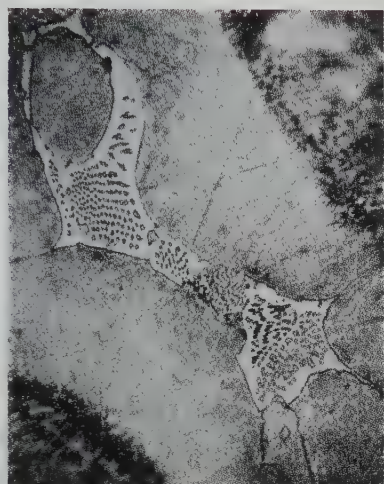
16



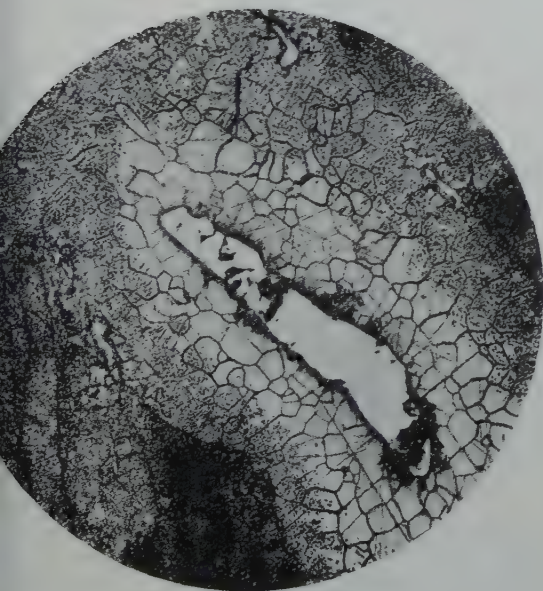




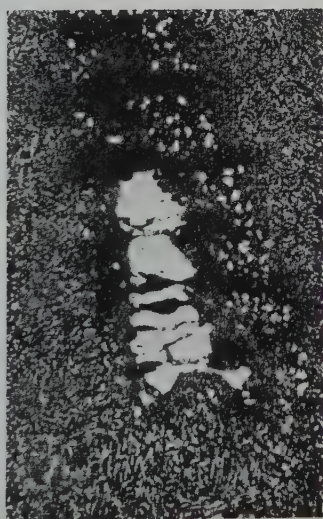
17



18

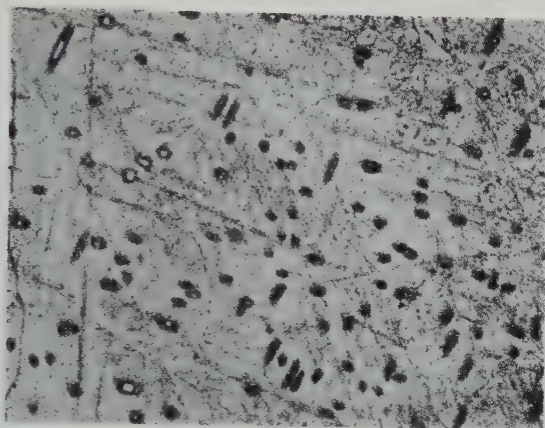


19

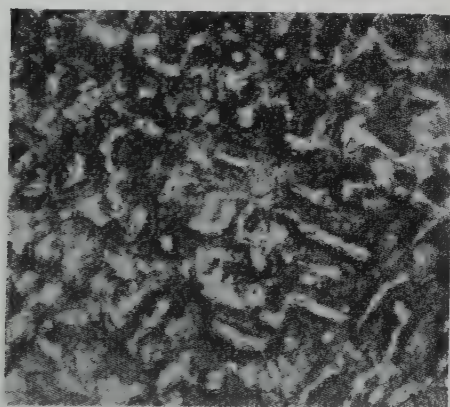


20





21



22



23





# Der Tungusker Meteorit<sup>1)</sup>

Von **E. L. Krinow**, Moskau

Mit 29 Abbildungen im Text

Am 30. Juni 1908 um 0<sup>h</sup> 17<sup>m</sup> 11<sup>s</sup> mittलगreenwicher Zeit fiel im Gebiet des Flusses Podkamennaja (Steinige) Tunguska ( $\varphi = 60^{\circ} 55' \text{ N}$ ,  $\lambda = 101^{\circ} 57' \text{ E}$  von Greenwich) ein gewaltiger Meteorit, der die Bezeichnung Tungusker Meteorit erhielt.

Der Tungusker Meteorit gehört zu denjenigen gigantischen Meteoriten, deren Fall Explosionen und die Entstehung von Meteoritkratern zur Folge hat. Leider begann das Studium des Ortes und der Umstände des Falles dieses Meteorits erst 19 Jahre später. Hierin finden vor allem die Schwierigkeiten, denen die Forscher bei ihrer Arbeit begegneten sowie auch die Tatsache, daß das Studium des Fallens des Tungusker Meteorits sich so in die Länge gezogen hat, ihre Erklärung.

Andererseits enthält die wissenschaftliche Literatur über diesen Meteorit, und zwar die in der Sowjetunion erschienene, wie auch die ausländische, infolge verschiedener Umstände, von denen anschließend berichtet wird, eine Reihe Ungenauigkeiten und sogar falscher Angaben in bezug auf die den Fall des Meteoriten begleitenden Erscheinungen, sowie auch auf die Situation an Ort und Stelle und deren charakteristische Besonderheiten. Infolgedessen haben viele Forscher nicht ganz wirklichkeitsgetreue Vorstellungen über diesen bedeutenden Meteorit.

Es muß noch hinzugefügt werden, daß zwar nach Abschluß der letzten Expedition L. A. Kuliks (im Jahre 1939) bis heute, d. h. im Verlauf der letzten zwei Jahrzehnte am Ort des Niedergehens des Meteorits keine neuen Arbeiten durchgeführt worden sind, unsere Kenntnisse der Umstände des Fallens des Tungusker Meteorits aber während der letzten Jahre sich um neue wesentliche Angaben erweitert haben.

Der Fall des Tungusker Meteorites war von außerordentlich mächtigen optischen, akustischen und mechanischen Erscheinungen begleitet, die auf einem riesigen Gebiet Zentralsibiriens, das einen Durchmesser von ca. 1500 km hat (Abb. 1), zu beobachten waren. Die Augenzeugen sahen an dem wolkenlosen Himmel den Flug eines blendend hellen Boli-

<sup>1)</sup> Vortrag auf der Internationalen Konferenz über interplanetare Materie in Jena, 7.—12. Oktober 1957.

den, welcher im Verlauf einiger Sekunden von Südosten nach Nordwesten raste. Der Bolid hinterließ auf seiner Flugbahn eine mächtige Rauchspur, die, von den längs der Projektion der Bahn des Boliden liegenden Punkten aus gesehen, die Form einer riesigen Säule annahm. Über dem Ort des Fallens des Meteoriten, von näher gelegenen Orten aus gesehen, wurde eine Flamme und eine Rauchwolke beobachtet. Nachdem der Bolid verschwunden war, ertönten ohrenbetäubende

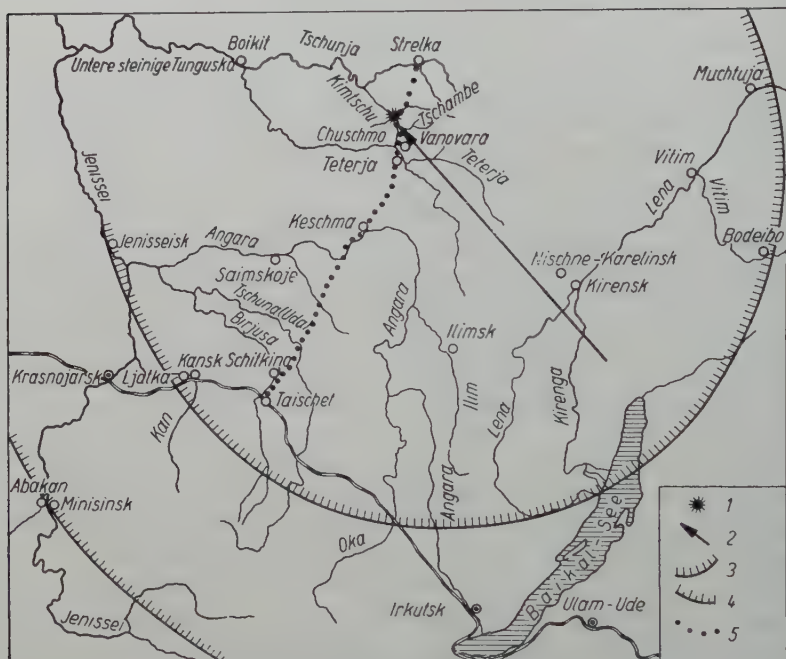


Abb. 1. Karte der Verbreitung der einzelnen Erscheinungen bei dem Fall des Tungusker Meteorits: 1 Ort des Falls; 2 Projektion der Bahn des Meteorikörpers auf die Erdoberfläche; 3 Grenze der Sichtbarkeit des Boliden; 4 Grenze der Verbreitung akustischer Erscheinungen; 5 Marschroute der Expeditionen.

Explosionen, die in einem Umkreis von 1000 km zu hören waren. Vielerorts wurden Bodenschwankungen beobachtet. Gebäude erzitterten, Fensterscheiben sprangen, verschiedene Gegenstände und Hausgeräte fielen um, hängende Gegenstände gerieten ins Schwanken. In der Faktorei Wanovara, die etwa 60 km südlich des Fallorts des Meteoriten (Abb. 2) gelegen ist, wurde einer der Bewohner, der vor dem Haus saß, von der Luftwelle einige Meter weit geschleudert und verlor das Bewußtsein, kurz davor empfand er die Wirkung von „Hitze“. Ein anderer Einwohner, der hinter der Hauswand stand, hatte das Gefühl, als ob er sich plötzlich die Ohren verbrannt hätte. Im Umkreis einiger

Topographic map of the Khatanga area in the Turauskaya steppe. The map shows the Khatanga River and surrounding settlements. The legend includes symbols for Plate, Alluvial, and Summation, as well as symbols for the direction of fire, the boundary of the fire, and new settlements. A scale bar indicates distances up to 15 km.

Legend:

- Plate
- Alluvial
- Summation
- Direction of fire
- Boundary of the fire
- New settlements

Scale bar: 0 to 15 km.

Abb. 2. Gebiet des Fallens des Tungusker Meteoriten nach K. L. Florenskij (1954).

Der Fall des Meteorits und die darauf folgende Explosion hat eine seismische Welle hervor, die von den Repsold-Pendeln der Irkutsker

Magnet- und Wetterstation registriert worden ist (Abb. 3). Außer der gewöhnlichen Registrationskurve konnte auf den Registrierstreifen beider Geräte eine dreimal hintereinander folgende wellenförmige Krümmung der Registrationskurve festgestellt werden und zwar in der



Abb. 3. Seismogramm des Repsold-Gerätes der Irkutsker Magnet- und Wetterwarte. Links sieht man auf dem Seismogramm rhythmisch abklingende Schwingungen, die von seismischen Wellen hervorgerufen wurden; rechts ist die dreimalige Verkrümmung der wellenförmigen Registrationskurve zusehen, die von den Luftwellen hervorgerufen wurden.

Zeitspanne von  $1^h 03,1^m$  bis  $1^h 0,9,9^m$ ; jede Welle dauerte  $2,2^m$  an und ihre Amplitude betrug 1,2 mm. Die Schlußfolgerung des Direktors des Irkutsker Observatoriums A. W. Wosnessenskij (2) besagt, daß die erste Registrierung eines Erdbebens den seismischen Stoß des Falls des Meteorits und dessen Explosion widerspiegele. Als Ergebnis der Bearbeitung des Seismogramms erhielt Wosnessenskij folgende Koordinaten des Epizentrums des Erdbebens:  $\varphi = 60^\circ 16' N$ ;  $\lambda = 103^\circ 06' E$  von Greenwich, welche mit den an Ort und Stelle festgestellten Koordinaten des Ortes gut übereinstimmen (siehe oben).

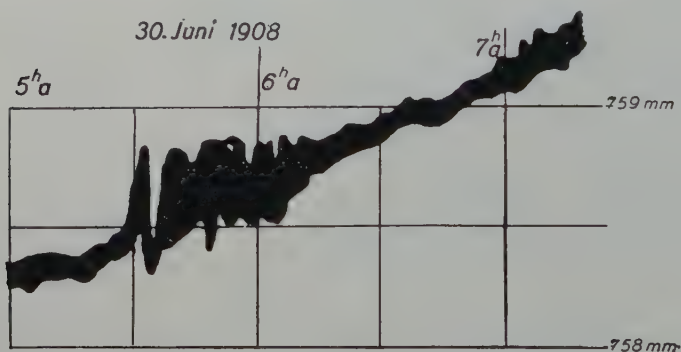


Abb. 4. Mikrobarogramm Potsdam.

Die dreimaligen Krümmungen des Seismogramms sind seiner Meinung nach Folgen der Luftwellen infolge der Explosion. Da die Entfernung des Epizentrums von Irkutsk 893 km beträgt, konnte Wosnessenskij auf Grund des Beginns der ersten Phase des Erdbebens folgende Angaben über die Zeit des Falls des Meteorits errechnen:  $0^h 17^m 11^s$  nach mittलगreenwicher Zeit. Wenn man die Geschwindig-



keit der Verbreitung der Luftwelle als 330 m/sek annimmt, erhält man eine Zeit von  $45^m 06^s$ , in der die Luftwelle den Weg vom Ort des Niedergehens bis Irkutsk zurückgelegt hat. Hieraus folgt, daß die Luftwelle Irkutsk um  $1^h 02^m 17^s$  erreichen mußte. Tatsächlich wurden die Luftwellen fast in diesem Moment festgestellt und zwar um  $1^h 03^m 06^s$  (mittleres Moment).

In den dreißiger Jahren wurde festgestellt, daß die von der Explosion herrührende Luftwelle seinerzeit von vielen gewöhnlichen Baro-



Abb. 5. Der Führer der ersten Expedition von L. A. Kulik im Jahre 1927 zum Ort des Niedergehens des Meteoriten — Pawel Ochtschen.

graphen nach Node und Richard der sibirischen Wetterstationen registriert wurden. Anschließend entdeckte I. S. Astapowitsch ein Barogramm der Luftwelle, die von einem Quecksilber-Mikrobarographen nach Sprung des Sluzker Observatoriums aufgezeichnet wurde, sowie von dem Barographen nach Reinacher der Station Petersburg (3). Besonders deutlich waren die Kurven der Explosionsluftwelle, die auf den Barogrammen der Mikrobarographen sechs englischer meteorologischer Stationen und der Sternwarte Potsdam gemacht wurden.

Auf Grund eines Vergleichs der Entwurzelungsschäden im Walde und einiger anderer Erscheinungen, die den Fall des Meteorits begleiteten, mit den Effekten, die von Orkanen, Vulkaneruptionen und dergleichen mehr hervorgerufen wurden, schätzte A s t a p o w i t s c h die Energie der Explosion des Tungusker Meteorits auf  $10^{21}$  Erg (3).

Der Fall des Tungusker Meteorits wurde noch von einer weiteren interessanten optischen Erscheinung begleitet: Die erste Nacht nach dem Fall des Meteorits stellte sich allerorts in Europa und in Westsibirien als besonders hell heraus. Sogar im Süden Rußlands, im Kau-

kasus zum Beispiel, war es um Mitternacht so hell, daß man ohne weiteres ohne künstliche Beleuchtung Zeitung lesen konnte. Auch die darauffolgenden Nächte waren anomal hell. Die Aufhellung, die langsam nachließ, verschwand erst Ende August endgültig (5—8).

Anfangs wurde dieser Effekt von I. S. A s t a p o w i t s c h (3) und F. Whipple (4) so erklärt, daß der Tungusker Meteorit den Kern eines kleinen Kometen darstellte, dessen Staubschwanz während des Moments des Aufprallens auf die Erdoberfläche sich in Richtung der Sonne hinzog, d. h. in nordwestlicher Richtung. Die Zerstäubung des Kometenschwanzes in der Atmosphäre rief, nach Ansicht von A s t a p o w i t s c h und Whipple, die Aufhellung der Nächte hervor.

Im Jahre 1949 unterwarf W. G. F e s e n k o w (9) die von A b b o t



Abb. 6. Der Ewenke Ilja Potapowitsch Ljutschetkan — einer der direkten Augenzeugen des Falles des Tungusker Meteoriten und Führer der Expedition 1927.

im Jahre 1908 in Kalifornien gemachten Untersuchungen der Durchsichtigkeit der Atmosphäre einem eingehenden Studium. Im Ergebnis dessen kam F e s e n k o w zu der Feststellung einer sehr interessanten Tatsache. Es stellte sich heraus, daß seit ungefähr Mitte Juli bis zur zweiten Hälfte des August 1908 eine bemerkbare Senkung des Durchsichtigkeitskoeffizienten der Atmosphäre zu verzeichnen war. Eine derartige Trübung der Atmosphäre wurde, wie F e s e n k o w schlußfolgerte, durch die Zerstäubung einer riesigen Menge des Stoffes des Tungusker Meteorits in der Atmosphäre hervorgerufen, die während des Fluges des Meteorits durch die Atmosphäre, der mit kosmischer Geschwindigkeit verlief, stattgefunden hat. Entsprechend seinen Be-

stimmungen mußte die allgemeine Masse der zerstäubten Materie einige Millionen Tonnen betragen. Die in der Atmosphäre zerstäubten, die Sonnenstrahlen absorbierenden Staubmassen riefen tagsüber eine Trübung der Atmosphäre hervor; dadurch aber, daß sie nachts die Sonnenstrahlen widerspiegelten, riefen sie das Eintreten heller Nächte hervor.



Abb. 7. L. A. Kulik (im Zentrum der Gruppe, in der grauen Mütze) im Kreise örtlicher Angestellter sowjetischer Institutionen im Dorfe Keshma 1927.



Abb. 8. L. A. Kulik 1927 bei einer Winterhütte in der Nähe des Orts, wo der Tungusker Meteorit gefallen ist.



Zu dem Ort des Falls des Meteorits drang als erster, in Begleitung eines ortsansässigen Führers — eines Ewenken —, der sowjetische Meteoritforscher L. A. Kulik vor (Abb. 5—8). Er erreichte den Ort im Sommer 1927. Somit wurde der Ort des Fallens des Meteoriten erst 19 Jahre nach dem Ereignis untersucht.

Als Leiter der ersten Expedition der Akademie der Wissenschaften der UdSSR unterwarf Kulik die Gegend, wo der Meteorit fiel, einer allgemeinen Untersuchung (10). Er stellte mächtige Entwurzelungen des Waldes fest, von denen die Ewenken schon früher berichteten. Diese Entwurzelungen umfaßten eine gewaltige Fläche im Umkreis



Abb. 9. Vollständig umgelegter Wald am Hang der Kuppe (Hintergrund) und stehengebliebener abgestorbener Wald im Tale (Vordergrund). Ganz vorne sieht man einen entwurzelten Baum. Ende Winter 1929.

bis zu 30—40 km. Die Bäume lagen mit ausgerissenen Wurzeln umher (Abb. 9 u. 10). Ganz zufällig stellte Kulik den radialen Charakter der Auswurzelungen fest: überall waren die Wurzeln der Bäume auf das Zentrum der betroffenen Gegend gerichtet, die Wipfel nach außen. Ein derartiger Charakter der Entwurzelung besagte, daß der Fall des Meteorits von einer Explosion begleitet wurde. Es muß festgestellt werden, daß auf Grund des Studiums der verschiedenen von Expeditionen gesammelten Materialien später festgestellt werden konnte, daß das Gebiet mit entwurzeltem Wald die Form einer Ellipse hat und daß das Zentrum, in welchem sich die Linien der Richtungen, in denen die Bäume liegen, kreuzen, im nördlichen Teil derselben liegt, d. h., daß es etwa in einem der Brennpunkte der Ellipse liegt (siehe Abb. 2). Dieser Umstand berechtigt uns die Schlußfolgerung



zu ziehen, daß die Entwurzelungen zum Teil, und zwar in südöstlicher Richtung ein Ergebnis der Stoßwelle sind, die den Meteorkörper während seines Fluges durch die Atmosphäre begleitete. Tatsächlich verlief, wie später festgestellt wurde, die Bahn des Meteorkörpers unter einem Winkel von nur  $7^\circ$  zur Erdoberfläche in der Richtung von Südosten nach Nordwesten.

Im Zentrum der Richtungen der Entwurzelung fand Kulik eine versumpfte Niederung, die von einem Kranz nicht hoher Kuppen umgeben ist. Der Durchmesser der Niederung erreichte 7–10 km (Abb. 11, 12). Der nordwestliche und der nordöstliche Teil der Niederung stellten



Abb. 10. Entwurzelte Bäume am Ort des Fallens des Meteorits. Neben umgeworfenen Bäumen sind auch stehengebliebene abgestorbene Bäume zu sehen, die wie riesige Telegrafmasten aussehen. Ende Winter 1929.

ununterbrochene hügelige Torfmoraste dar, die durch schmale Wasserläufe bzw. Sümpfe miteinander verbunden waren (Abb. 13, 14). Auf den Hügeln selbst befanden sich viele runde Gruben, mit einem Durchmesser von einigen bis zu einigen Dutzend Metern. Sie waren mit Wasser gefüllt, auf dessen Oberfläche sich schon Sphagnummoos gebildet hatte. Diese Gruben hielt Kulik für Meteoritenkrater. Sie gingen in die wissenschaftliche Literatur als solche ein, wobei einige Autoren das Vorhandensein von 13 derartiger Krater erwähnen (11, 12); in Wirklichkeit konnten mindestens einige Hunderte dergleichen Gruben festgestellt werden. Kulik vermutete, daß der Meteorit in der Form eines Schwarms einzelner Körper gefallen sei und daß ein jeder davon einen derartigen Trichter gebildet habe. Die Betrachtungen der versumpften Niederung mit den Torfhügeln und den runden Gruben

darauf veranlaßte Kulik, einen Vergleich des Anblickes dieser Niederungen mit einer Mondlandschaft anzustellen (13).

Wie später festgestellt wurde, sind diese Gruben in Wirklichkeit irdischer Herkunft. Ihre Entstehung steht damit in Verbindung, daß in dieser Gegend ewiger Frostboden herrscht. Tatsächlich wachsen

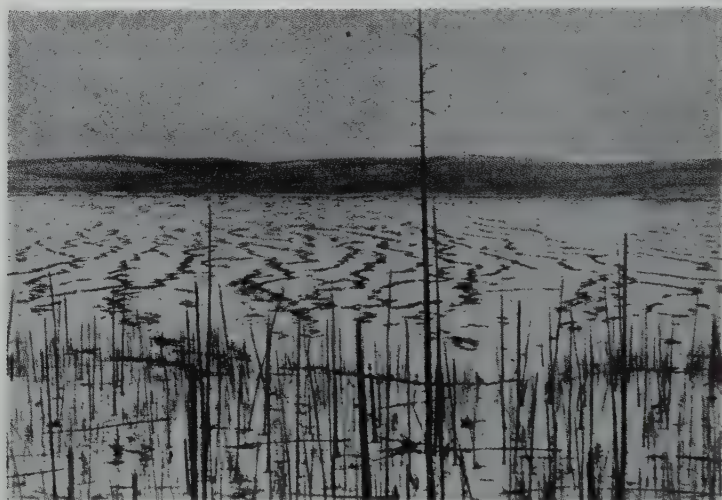


Abb. 11. Allgemeine Ansicht des „Südlichen Sumpfes“ — des Ortes, wo der Tungusker Meteorit niederging. Frühjahr 1929.



Abb. 12. Teilansicht des „Südlichen Sumpfes“ — des Ortes, wo der Meteorit niederging — von der Nähe aus gesehen. Frühjahr 1929.

im Ergebnis des ständigen Zustroms von Grundwasser in der ewig gefrorenen, unter dem Boden liegenden Schlammsschicht, Eislinsen



Abb. 13. Allgemeine Ansicht des westlichen Teils der Niederung. Man sieht die Torfhügel und Moore. Im Zentrum, als heller ovaler Fleck, ist der sogenannte „Suslow-Trichter“ zu sehen — das Objekt der Hauptarbeiten während der dritten Expedition 1929.

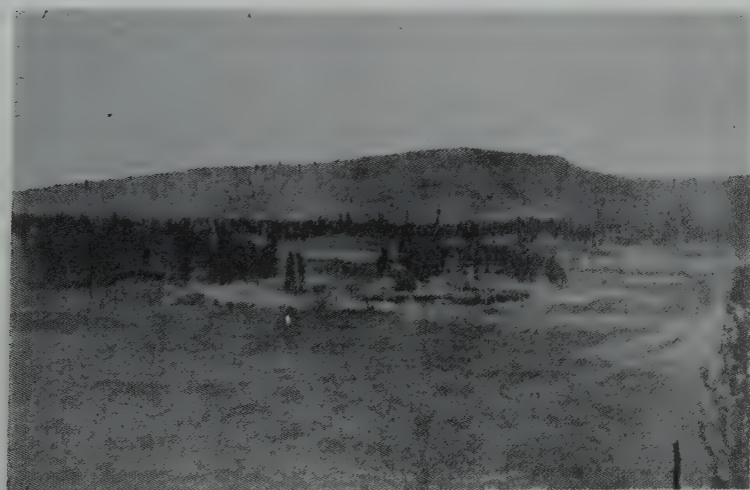


Abb. 14. Der westliche Teil der Niederung aus der Nähe gesehen. Im Zentrum sieht man die von Sphagnum-Moos bedeckten Sümpfe, links sieht man einen Torfhügel. Im Hintergrund sieht man eine Kuppe, die infolge der vollständigen Entwurzelung der Bäume kahl dasteht; es sind nur einzelne Bäume erhalten geblieben. Sommer 1928.



(Abb. 15). Dieses führt zum Wachstum und dann zur Zerstörung der Torfhügel. Im Ergebnis desselben entstehen auf den Hügeln zuerst

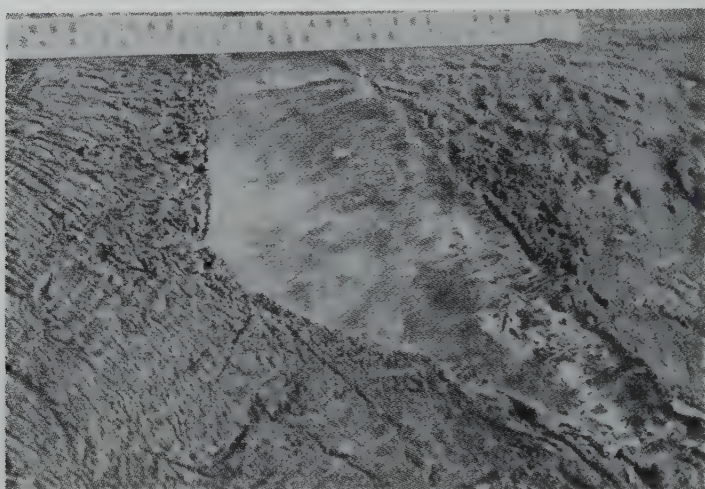


Abb. 15. Eine Eislinse in dem ewiggefrorenen Schlamm, die in der Wand eines Grabens, der durch den Rand des „Suslow-Trichters“ gezogen wurde, zu sehen ist. Frühjahr 1929.

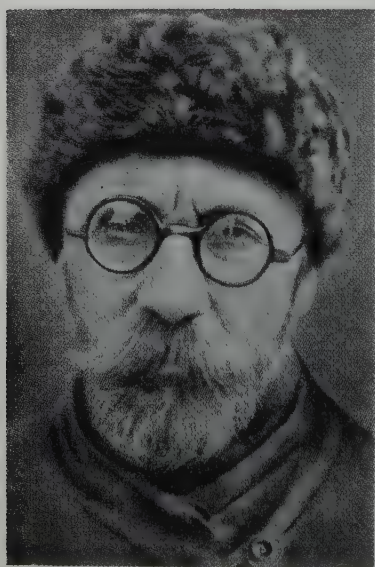


Abb. 16. L. A. Kulik vor der Abreise zu der dritten Expedition. Ende Winter 1929.

Risse, dann gehen die Risse sehr schnell ineinander über und bilden die erwähnten runden Gruben, die im Ergebnis des Auftauens des Schlammes zu Sümpfen werden. Die Entstehung solcher Sümpfe konnte direkt im Verlauf eines einzigen Sommers beobachtet werden und zwar während der Arbeit der dritten Expedition.

In den Jahren 1928 und 1929/30 entsandte die Akademie der Wissenschaften der UdSSR zwei weitere Expeditionen in die Gegend des Niedergehens des Meteorits, die ebenfalls unter der Leitung L. A. Kuliks stattfanden. An der letzten nahm auch der Verfasser der hier gegebenen Übersicht als stellvertretender Expeditionsleiter teil. Diese Expedition war am besten ausgerüstet, verfügte über eine ver-



hältnismäßig große Anzahl von Teilnehmern, die zehn Mann erreichte, und sie arbeitete im Verlauf von anderthalb Jahren. An der Expedition nahmen u. a. teil: die Moorspezialistin und Geobotanikerin L. W. Schumilowa und der Bohrmeister A. W. Afonskij (Abb. 16 bis 18). Am Ort selbst wurde ein Stützpunkt errichtet, wohin ein großer Vorrat an Lebensmitteln transportiert wurde, um eine Arbeits-



Abb. 17. Wagenzug (aus 56 Fuhren bestehend) während der dritten Expedition auf dem Fluß Angara. Ende Winter 1929.



Abb. 18. Dasselbe an der Podkamennaja Tunguska. Ende Winter 1929.

dauer von mindestens einem Jahr zu gewährleisten (Abb. 19, 20). Um einen Jahreszyklus meteorologischer Beobachtungen durchführen zu können, mit dem Ziel, Prozesse zu studieren, die mit dem ewigen Frostboden in Verbindung stehen, wurde eine Wetterstation eingerichtet (Abb. 21). Die Hauptaufgabe der dritten Expedition bestand in der Suche nach der Meteoritmasse in einem der Trichter, der die Bezeichnung „Suslowsker Trichter“ erhielt. Es wurden Bohrlöcher angelegt, sowie direkte Ausgrabungen unternommen. Dieser Trichter hatte einen Durchmesser von etwa 30 m und lag auf einem der Torfhügel. Der Trichter war mit Wasser gefüllt, auf dessen Oberfläche sich eine

Schicht von Sphagnummoos gebildet hatte. Direkt an den südlichen Rand dieses Trichters schloß sich ein zweiter, trockener Trichter an, der einen Durchmesser von etwa 10 m hatte. Am Südrand des Hügels

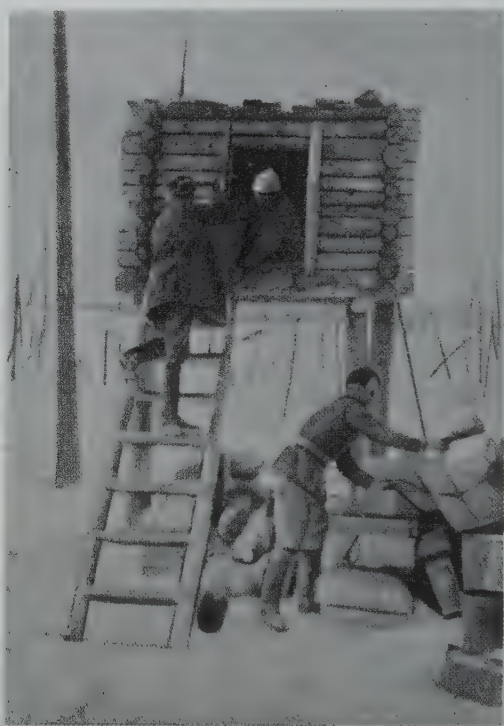


Abb. 19. Aufstapelung der Lebensmittel in der Speicherkammer nach Eintreffen der Expedition an den Ort des Niedergangs des Meteoriten. Frühjahr 1929.



Abb. 20. Allgemeine Ansicht des Stützpunktes der Expedition, der am Südhang der Stoikowitsch-Kuppe angelegt wurde. Ende Winter 1930.

selbst lag eine Kette rundlicher Sümpfe, deren Wasserspiegel etwa um 4 m tiefer lag, als in dem Suslowsker Trichter. Deswegen wurde der Rand des Suslowsker Trichters von einem Abzugsgraben durchbrochen, der bei einer Länge von 36 m eine Höchsttiefe von 4 m hatte (Abb. 25, 26). Anschließend wurde des Suslowsker Trichter teilweise von dem Sphagnummoos gereinigt. Dabei wurde der Stumpf eines abgebrochenen Baumes entdeckt, der etwa im Zentrum des Trichters in



Abb. 21. Allgemeine Ansicht der Wetterwarte der dritten Expedition. An den Geräten stehen Teilnehmer der Expedition. Ende Winter 1930.



Abb. 22. Nachtlager einer Gruppe der Expedition am Ufer des Flusses Chuschmo im Frühjahr 1929 bei einem Marsch zu der Faktorei Vanovara um Zusatzverpflegung.

natürlicher Stellung lag (Abb. 27). Während der Herbst- und Winterperiode wurden am Nordrand und im Zentrum des Trichters (Abb. 28) zwei Bohrlöcher angelegt, die die Tiefe von 34 m erreichten. Die Bohrlöcher führten natürlich nicht zur Entdeckung einer Meteoritmasse,



Abb. 23. Abtransport geladener Boote der Expedition von der Faktorei Vanovara aus auf dem Fluß Tschambe zum Ort, wo der Meteorit gefallen ist. Links sieht man die Mündung des Flusses Makirta in den Tschambe. Sommer 1929.



Abb. 24. Abschleppen eines geladenen Bootes über eine Sandbank auf dem Chuschmo während des Transportes von Lebensmitteln von der Faktorei Vanovara aus. Sommer 1929. Die Menschen tragen Schleier wegen der Mückenschwärme.



gestatteten es jedoch, Klarheit über den Bau des hügeligen Torfmassivs zu schaffen, den Charakter des ewigen Frostbodens zu erforschen und zu guter Letzt die natürliche Herkunft der Trichtersümpfe festzustellen. Es muß erwähnt werden, daß nach Anwendung eines alten, wenig empfindlichen Torfmagnetometers während der zweiten Expedition auf die Frage des Vorhandenseins von Meteoritmasse in den „Trichtern“ selbstverständlich negativ geantwortet werden mußte (14).



Abb. 25. Bau eines Grabens durch den Rand des „Saslow-Trichters“.  
Ende Winter 1929.

Im Sommer 1929 wurden von einer speziellen geodätischen Abteilung unter der Leitung des Astronomen-Geodäten S. Ja. Belych im Raume des Ortes drei Astroradiopunkte festgelegt. Der eine von ihnen lag auf dem Gipfel der Farrington-Kuppe, also in direkter Nähe des Ortes, wo der Meteorit fiel (die Koordinaten wurden oben erwähnt), der zweite Punkt lag auf dem Gipfel des Berges Schakrama, 18 km südwestlich des Fallorts und der dritte Punkt wurde auf die Faktorei Wanowara gelegt (Abb. 29).



Abb. 26. Dasselbe, kurz vor der Vollendung. Frühjahr 1929.



Abb. 27. Bohrhütte im Zentrum des „Suslow-Trichters“. Ende Winter 1930.

Eine teilweise Erforschung des Gebiets um den Fallort des Meteoriten herum hat gezeigt, daß an den inneren Hängen der Kuppen, die den Fallort — die Niederung — umgeben, ebenso wie in den Tälern zwischen den Kuppen, der Wald eingewurzelt erhalten geblieben, aber schon abgestorben war. Die Bäume standen mit abgebrochenen Wipfeln und Kronen wie gewaltige Telegraphenmaste da (siehe Abb. 9 u. 10). Stellenweise konnten in den Tälern kleine Streifen wachsender



Abb. 28. Allgemeine Ansicht des zentralen Teils des „Suslow-Trichters“ nach dessen Trockenlegung. Links vom Zentrum sieht man den Stumpf eines abgebrochenen Baumes. Sommer 1929.



Abb. 29. Festlegung eines Astro-Radiopunktes. Der Astronom-Geod. S. Js. Belych im Zelt der Funkanlage. Sommer 1929.

Bäume festgestellt werden, die von dem Feuerwirbel verschont geblieben waren. Andererseits waren an allen offenen Stellen die Bäume nicht nur entwurzelt, sondern auch verkohlt. Brandspuren konnten noch in einem Umkreis von 15—18 km von dem Fallort verfolgt werden, und zwar nicht nur an den Enden der abgebrochenen Äste und an den Wipfeln der Bäume, sondern auch an einzelnen Moorbeulen, Sträuchern und dergleichen mehr.

In den Jahren 1938/39 wurde der zentrale Teil des entwurzelten Waldgebiets von der Luft aus photographiert, und zwar in einem Umkreis von 12—15 km (15). Auf den Luftbildern, die einen Maßstab von 1 : 4700 haben, können einzelne umgeworfene Bäume gut erkannt werden. Ein Vergleich des Luftbildes, verschieden zum Zentrum der radiellen Linien der Entwurzelung gelegener Abschnitte zeigt anschaulich, daß die Auswurzelung des Waldes tatsächlich radial verlaufen ist. Im Ergebnis der Luftaufnahmen und der geodätischen Aufnahmen konnte ein genauer Photoplan der Gegend angelegt werden. Dieser Photoplan ist von hervorragender wissenschaftlicher Bedeutung. Er ist in seiner Art ein einzig dastehendes wissenschaftliches Dokument, welches das Bild einer zum ersten Male stattgefundenen Entwurzelung des Waldes als Ergebnis der Explosion eines aufprallenden Meteorits wiedergibt. Als Ergebnis der vor kurzem von dem Autor dieser Zeilen unternommenen provisorischen Untersuchung der Luftbilder konnte die Einwirkung des Reliefs der Gegend auf die Verteilung der Explosionswelle festgestellt werden (16).

Als wahrscheinlicher Ort des Falles (der Explosion) des Meteorits wird zur Zeit der südliche Teil der Niederung angesehen, der sogenannte „Südliche Sumpf“ (siehe Abb. 11 u. 12). Man sieht hier ein versumpftes Gebiet, das von einer Schicht Moos bedeckt und teilweise von Gestrüpp bewachsen ist. Das Nichtvorhandensein eines Meteoritenkraters wird durch den Einfluß des ewigen Frostbodens erklärt.

Das Ergebnis ist, daß der bei dem Fall und der Explosion entstandene Krater in der Schicht des ewig gefrorenen Schlamms schnell, wahrscheinlich schon während des ersten Sommers, seine Form verloren bzw. überhaupt aufgehört hat zu existieren. Die Stelle des Aufprallens im südlichen Teil der Niederung wurde von Wasser bedeckt und hat sich nunmehr in den sogenannten „südlichen Sumpf“ verwandelt. Im Lichte der jetzt bekanntgewordenen neuen Angaben über die Umstände des Falles des Sichote-Aliner Eisenmeteoritregens (17) kann vermutet werden, daß einzelne kleine Massen des Tungusker Meteorits etwas abseits von dem Zentrum, in das die Wurzeln der umgeworfenen Bäume zeigen, gefallen sein können und zwar südöstlich des „südlichen Sumpfes“, zwischen den Flüssen Chuschmo und Makikta. Die Richtung stimmt mit der Richtung der Projektion der Bahn des Meteoritkörpers auf die Erdoberfläche überein und in derselben Richtung dehnt sich die Fläche des entwurzelten Waldes aus



(siehe Abb. 2). Der Fall dieser Massen wurde augenscheinlich nicht von Explosionen begleitet, da sie verhältnismäßig kleine Ausmaße gehabt haben und folglich ihre kosmische Geschwindigkeit schon weit über der Erdoberfläche verloren haben mußten. Aus diesem Grund mußten diese Meteorite auch jetzt noch am Ort ihres Fallens liegen. Trotzdem dürfte es zur Zeit, 50 Jahre nach dem Fall des Tungusker Meteorits, natürlich außerordentlich schwierig sein, in der Taiga, zwischen entwurzelten und neugewachsenen Bäumen und Gestrüpp die seitdem von den verschiedensten Zersetzungsprodukten verdeckten kleinen Trichter zu finden.

Bis heute verbleibt die Anfangsgeschwindigkeit des Meteoriten ungeklärt. Bis vor kurzem wurde die Meinung vertreten, daß der Tungusker Meteorit sich der Erdbewegung entgegen fortbewegt habe und somit eine recht gewaltige Anfangsgeschwindigkeit haben mußte. Diese Geschwindigkeit müßte nach Berechnung von I. S. Astapowitsch 50—60 km/sek betragen haben. Diese Schlußfolgerung wurde von Astapowitsch an Hand der Lage des Radianten des Meteorits nahe dem Apex der Erde gemacht (3). B. Ju. Levin zeigte jedoch im Jahre 1952 (18), daß die Lage des Radianten des Meteorits nahe dem Apex der Erde bei weitem nicht eindeutig darüber aussagt, daß der Meteorit ein entgegenkommender gewesen sein muß. Bei einer derartigen Lage des Radianten konnte der Tungusker Meteorit ein entgegenkommender oder auch ein eingeholter sein, d. h. somit, daß er sowohl eine sehr große wie auch eine verhältnismäßig geringe Anfangsgeschwindigkeit haben konnte. Wenn man aber trotzdem die außerordentlich mächtigen Folgeerscheinungen des Falls des Tungusker Meteoriten in Betracht zieht, so kann man am ehesten zu dem Schluß kommen, daß der Tungusker Meteorit eine riesige Anfangsgeschwindigkeit gehabt haben mußte und folglich ein entgegenkommender war. Da er am Anfang über eine gewaltige Masse verfügte, sowie eine ganz ungeheure Geschwindigkeit, durchflog der Tungusker Meteorit die Atmosphäre mit kosmischer Geschwindigkeit und schlug auf die Erde mit einer Geschwindigkeit auf, welche wahrscheinlich einige Kilometer in der Sekunde betrug. Wie jedoch K. P. Stanjukowitsch und W. W. Fedynskij (19—21) nachwiesen, breitet sich bei einer Aufschlaggeschwindigkeit von 3—4 km/sek von dem Ort des Aufprallens ausgehend, wie aus einem Explosionszentrum, eine mächtige Stoßwelle aus, die sowohl den Meteorit als auch die anliegenden Teile des Grundes zerstören. Bei einer solchen Geschwindigkeit erwirbt der feste Körper die Eigenschaften eines stark komprimierten Gases, da die intermolekularen Bindungen im Vergleich mit der Energie der Stoßwelle verhältnismäßig schwach sind. Aus diesem Grund erfolgte auch die Explosion des Meteorits. Mit einer Explosion endete auch der Fall des Tungusker Meteorits, was zu seiner vollständigen oder fast völligen Vernichtung geführt hat (gemeint ist der Hauptteil).

Die Untersuchungen über die Umstände des Falls des Tungusker Meteorits können zur Zeit noch nicht als abgeschlossen gelten. Deswegen bereitet das Komitee für Meteorite der Akademie der Wissenschaften der UdSSR zur Zeit eine neue Expedition vor, die in den nächsten Jahren am Ort des Niedergehens des Meteorits eine Reihe wichtiger Untersuchungen durchführen soll. Zu diesen Untersuchungen gehören unter anderem: eine vollständige Überprüfung des gesamten Gebiets des entwurzelten Waldes, die Bestimmung des Umfangs desselben, ein ausführlicheres Studium des Einflusses des Reliefs auf die Ausbreitung der Explosionswelle. Festlegung der Konturen und Feststellung der Form des Gebiets des entwurzelten Waldes, Bodenuntersuchungen mit dem Ziel, eventuell Meteoritenstoff festzustellen u. dgl. m. Die Verwirklichung einer solchen Expedition wird es zweifelsohne ermöglichen, neue wichtige Materialien zu erhalten und die Umstände des Falls des Meteorits endgültig zu klären.

### Literatur

1. Krinow, E. L., Der Tungusker Meteorit. Verlag Akademie der Wissenschaften, UdSSR, 196 S., 1949.
2. Wosnessenskij, A. W., Der Fall eines Meteorits am 30. Juni 1908 im Oberlauf des Flusses Chatanga. *Mirowedenje* **14**, 1, 25—38 (1925).
3. Astapowitsch, I. S., Neue Materialien über den Flug eines großen Meteorits am 30. Juni 1908 in Zentralsibirien. *Astronomitscheskij Journ.* **10**, 4, 465—486 (1939).
4. Whipple, F. J., The Great Sibirian Meteor and the Waves, seismic and aerial, which it produced. *The Quarterly Journ. of the Royal Meteorol. Soc.* **56**, 236, 287—304 (July 1930).
5. Schönrock, A. M., Die Morgenröte des 17./30. Juni 1908. *Monatliches Bulletin des Nikolajewsker Physikalischen Hauptobservatoriums*, Nr. 6 (1908).
6. Rudnjew, D. D.: Leuchtende nächtliche Wolken. Werke der wissenschaftlichen Studentenvereinigung der Physikalisch-Mathematischen Fakultät zu St. Petersburg **1**, 1, 69—70 (1909).
7. Apostolow, L., Nochmals über die helle Nacht des 30. Juni 1908. *Mirowedenje*, Nr. 3 (1926).
8. Rossin, W. P., Die Weiße Nacht des 30. Juni 1908 in Narowtschat. *Meteoritika*, Sammelband, Ausg. II, 120—122 (1941).
9. Fesenkow, W. G., Die von dem am 30. Juni 1908 stattgefundenen Fall des Tungusker Meteoriten hervorgerufene Trübung der Atmosphäre. *Meteoritika*, Sammelbd., Ausg. IV, 8—12 (1949).
10. Kulik, L. A., Zur Frage über den Ort des Falls des Tungusker Meteorits 1908. *D.A.N. Ak. d. Wissenschaften d. UdSSR*, 393—404 (1927).
11. Nininger, H. H., *Out of the Sky*. Denver, 1932.
12. Watson, F. G., *Between the Planets*. Revised Edition. Cambridge, 1936.
13. Kulik, L. A., Auf der Suche nach dem Tungusker Wunderding. *Krassnojarsk* (Einzelbroschüre), 16 S., 1927.
14. Kulik, L. A., Vorläufige Ergebnisse der Meteoritenexpeditionen 1921—1931. Werke des Lomonossow-Instituts der Akademie der Wissenschaften der UdSSR Bd. 2, 73—81 (1932).

15. Kulik, L. A., Die Meteoritenexpedition an die Podkamennaja Tunguska im Jahre 1939. D.A.N. d. Akad. d. Wissensch. UdSSR **28**, 7, 597—601 (1940).
16. Krinow, E. L., Zur Frage über den Einfluß des Reliefs auf die Verbreitung der Explosionswelle während des Falls des Tungusker Meteorits. Meteoritika, Sammelbd., Ausg. XI, 137 (1954).
17. Krinow, E. L., Der Eisenmeteoritenregen von Sichote-Alin. Chem. d. Erde **18**, 56—88 (1956).
18. Lewin, B. Ju., Zur Frage über Geschwindigkeit und Bahn des Tungusker Meteorits. Meteoritika, Sammelbd., Ausg. XI, 132—136 (1953).
19. Stanjukowitsch, K. P., u. Fedynskij, W. W., Über die zerstörende Wirkung von Meteoritenaufschlägen. D.A.N. d. Akad. d. Wissensch. d. UdSSR **70**, 2, 129—132 (1947).
20. Stanjukowitsch, K. P., Elemente der physikalischen Theorie der Meteore und der kraterbildenden Meteorite. Meteoritika, Sammelbd., Ausg. XIV, 62—69 (1956).

Meteoritenkomitee der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau, UdSSR, 27. August 1957.

---

# Über den Mechanismus der Zerstörung von Meteorkörpern in der Atmosphäre und über ihre primären Formen<sup>1)</sup>

Von **E. L. Krinow**, Moskau

Mit 23 Abbildungen im Text

Die Meteorite erhalten ihr äußeres Aussehen oder ihre morphologischen Eigenschaften infolge der atmosphärischen Bearbeitung; an den Meteoriten beobachtet man die Spuren atmosphärischer Einwirkung. In einer Gruppe von Fällen bestehen diese Spuren in der Oberflächenstruktur der Schmelzrinde und spiegeln eine verhältnismäßig kurz dauernde Wechselwirkung zwischen dem zurückgebliebenen Teil des Meteorkörpers und der Atmosphäre wider, und zwar am Endteil der Bewegungsbahn mit kosmischer Geschwindigkeit. In anderen Fällen, wo Größe, Form und regmaglyptisches Relief zu beobachten sind, stellen diese Spuren das Resultat einer mehr oder weniger langen Wechselwirkung dar, welche manchmal während der ganzen Ausdehnung des atmosphärischen Wegs des Meteorkörpers andauert (1).

Bei ihrer Bewegung in der Atmosphäre mit kosmischer Geschwindigkeit unterliegen die Meteorkörper zwei Grundformen der Zerstörung: Zerstückelung in Teile und Zerstäubung längs des ganzen atmosphärischen Wegs mit kosmischer Geschwindigkeit. Das Auffallen einzelner Meteoriten stellt eine große Seltenheit dar. Derartige Meteorite zeichnen sich durch eine deutlich ausgeprägte konusförmige, sogenannte orientierte Form aus (Abb. 1).

Gewöhnlich fallen die Meteoriten in der Form eines Meteoritenregens, nach welchem man eine große Zahl sogenannter individueller Exemplare sammeln kann. Jedes individuelle Exemplar stellt einen abgesonderten Meteoriten dar mit allen für die Meteoriten charakteristischen Kennzeichen und morphologischen Eigenschaften (Abb. 2). Für sie sind die vielflächigen Formen charakteristisch (Abb. 3). An vielen Exemplaren beobachtet man zwei stark verschiedene Arten von Oberflächen. Die Oberfläche der ersten Art zeigt eine bedeutende atmosphärische Bearbeitung. Sie ist entweder völlig glatt und mit einer völlig entwickelten, ziemlich dicken Schmelzrinde bedeckt (Abb. 4),

---

<sup>1)</sup> Vortrag auf der Internationalen Konferenz über interplanetare Materie in Jena, 7.—12. Oktober 1957.



oder sie besitzt ein voll entwickeltes rhemaglyptisches Relief und ist mit ebenso einem Relief wie im erstgenannten Falle bedeckt (Abb. 5). Die Oberfläche der zweiten Art ist im Gegensatz dazu durch unbedeutende atmosphärische Bearbeitung gekennzeichnet. Solche Oberflächen bewahren oft Unebenheiten (Rauhigkeiten), welche charakteristisch sind für frische Bruchflächen und sind manchmal mit einer sehr dünnen Schmelzrinde bedeckt (Abb. 6).

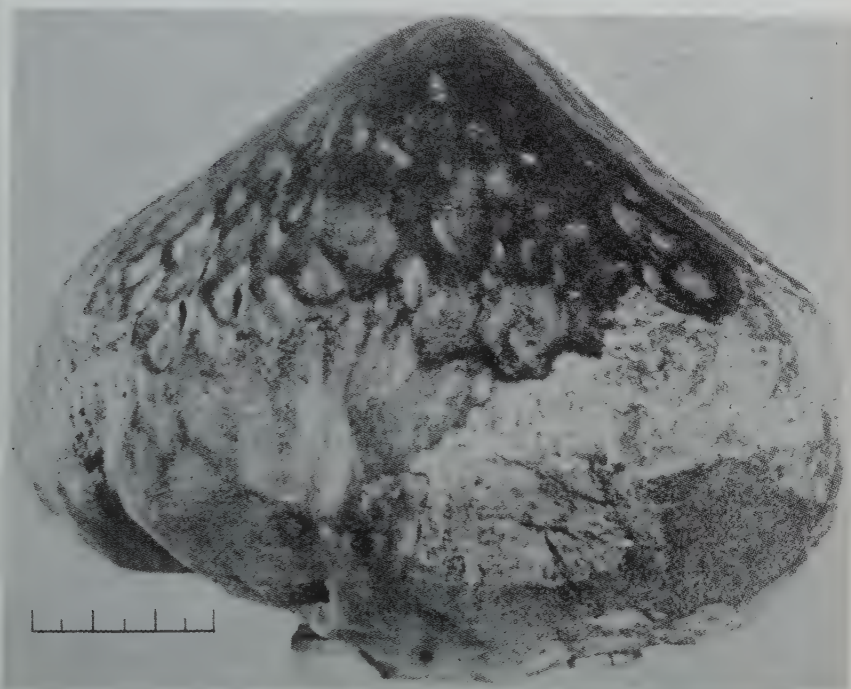


Abb. 1. Allgemeines Aussehen des ausgezeichnet orientierten Steinmeteoriten von Karakol mit dem Gewicht von 2,8 kg, der am 9. Mai 1840 im früheren Semipalatinsker Gouvernement niedergefallen war.

Wir konnten die Abhängigkeit des Ausmaßes des Rhemaglypten vom Querschnitt des Meteoriten feststellen. Es zeigte sich, daß bei Meteoriten mit einem Gewicht von ungefähr 20—30 g bis zu über 100 kg der Querschnitt der Rhemaglypten im Durchschnitt annähernd ein Zehntel des Querschnitts des Meteoriten ausmacht (Abb. 7).

Oft kann man unter den individuellen Exemplaren aus dem Meteoritenregen solche beobachten, bei welchen eine grobe konusartige Form ziemlich gut erkennbar ist (Abb. 8). Eine solche Form beweist, daß dieses Exemplar nach seiner Bildung (Zerstückelung des Meteorkörpers) im Verlauf einer gewissen Zeit fortfuhr, sich mit kosmischer Geschwindigkeit zu bewegen und hierbei seine konstante Orientierung bewahrte.

Wir konnten noch eine andere wichtige Gesetzmäßigkeit feststellen (2). Es zeigte sich, wenn irgendein individuelles Exemplar eine halborientierte Form besitzt, daß es in diesem Falle völlig bestimmte mor-



Abb. 2. Individuelle Exemplare des steinernen Meteoritenregens „Perwomaïski Posselok“ („Siedlung des ersten Mai“), bestehend aus 97 Exemplaren mit dem Gesamtgewicht von 49,0 kg, die am 26. Dezember 1933 im Iwanower Gebiet niederfielen.

phologische Eigenschaften besitzen muß. Auf seiner vorderen Fläche beobachtet man ein stark entwickeltes, typisch rhegmaglyptisches Relief, wobei der mittlere Querschnitt der Regmaglypten annähernd ein Zehntel des Querschnitts des gegebenen Exemplars ist (Abb. 9). Unabhängig

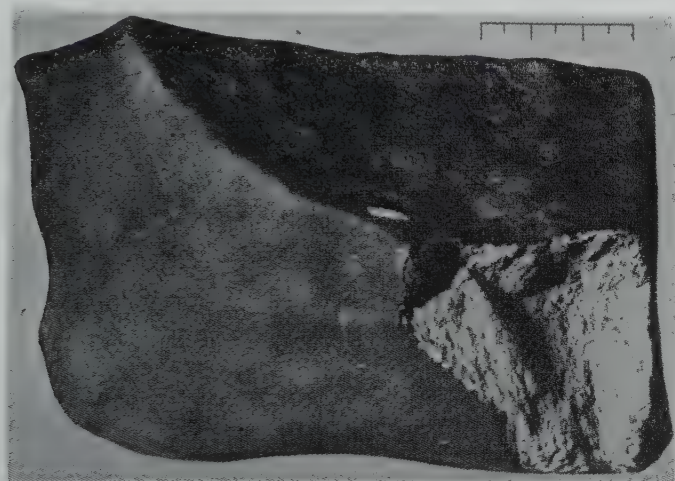


Abb. 3. Eines der individuellen Exemplare des steinernen Meteoritenregens (Chondrite) von Kusnezowo mit dem Gewicht von 2,5 kg, welches eine viel-  
flächige Form besitzt.

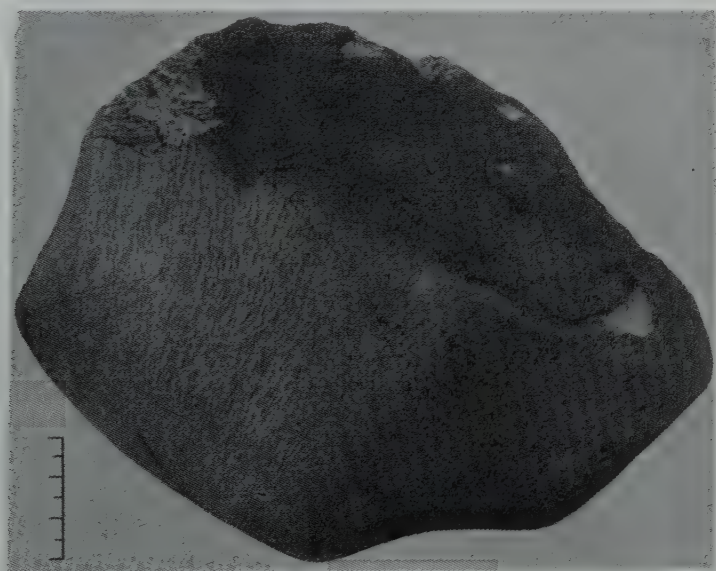


Abb. 4. Steinmcteerit (Chondrit) von Nikolajewka mit dem Gewicht von 4,0 kg: es ist die typische (glatte) Oberfläche der ersten Art zu sehen, welche völlige  
atmosphärische Bearbeitung annehmen läßt.



von der vorderen Fläche, welche in allen Fällen bei den halborientierten Exemplaren immer gleichartig ist, zeigt die hintere Fläche entweder deutlich ausgeprägte und charakteristische Unebenheiten und die Rauigkeit einer Bruchfläche (Abb. 10), oder voll entwickelte typische, jedoch bedeutend größere Rhegmaglypten, die ihrem Ausmaß nach keinesfalls dem Ausmaß des gegebenen Exemplars entsprechen (Abb. 11).

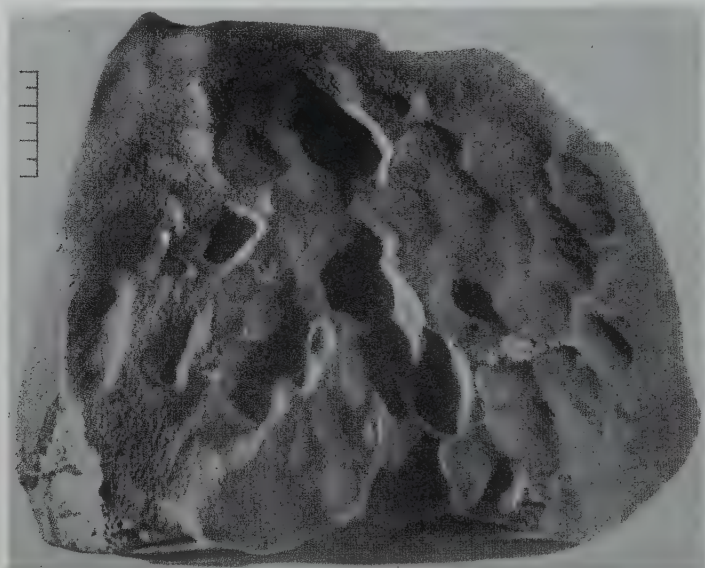


Abb. 5. Steinmeteorit (Chondrit) von Wengerowo mit dem Gewicht von 10 kg: es ist die typische Oberfläche erster Ordnung zu sehen mit vollentwickeltem rhegmaglyptischem Relief.

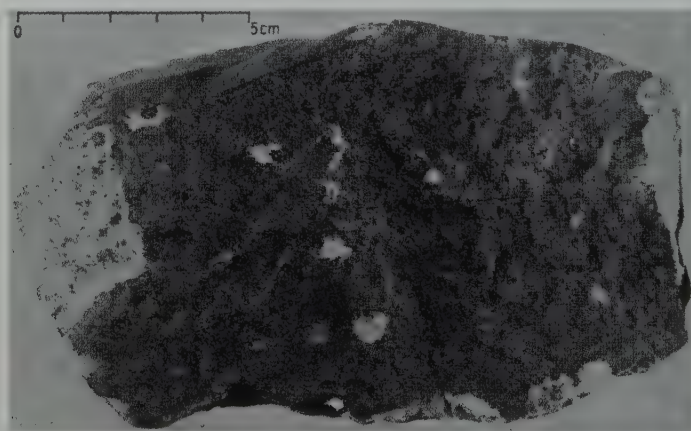


Abb. 6. Eines der individuellen Exemplare des Meteoritenregens von Showtnjewi Chutor: es ist die typische, klar ausgeprägte Oberfläche zweiter Ordnung zu sehen.



Derartige morphologische Besonderheiten erklären sich damit, daß sich hinter dem Körper oder hinter seinen Bruchstücken ein Vakuum bildet (3). Infolgedessen unterliegt die Hinterfläche praktisch keiner atmosphärischen Bearbeitung. Es ist daher bei den individuellen Exemplaren, welche nach der Zerstückelung des anfänglichen Meteorkörpers ihre konstante Orientierung bei ihrer Weiterbewegung mit kosmischer Geschwindigkeit bewahrten, ihre Hinterfläche in demselben Zustand wie zu Beginn, d. h. wie im Zeitpunkt der Zerstückelung

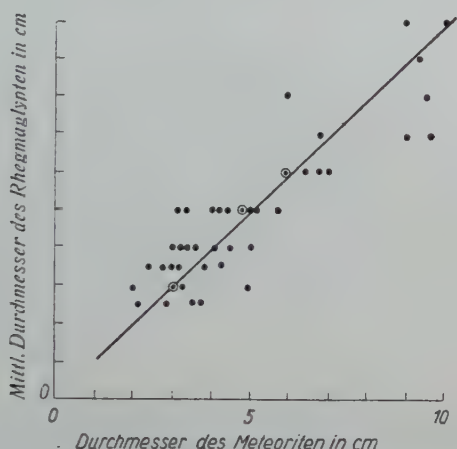


Abb. 7. Die Abhängigkeit des Ausmaßes der Regmaglypten vom Durchmesser des Meteoriten, die an individuellen Exemplaren geringer Ausmaße des Meteor-eisenregens von Sichote-Alin beobachtet wurde.

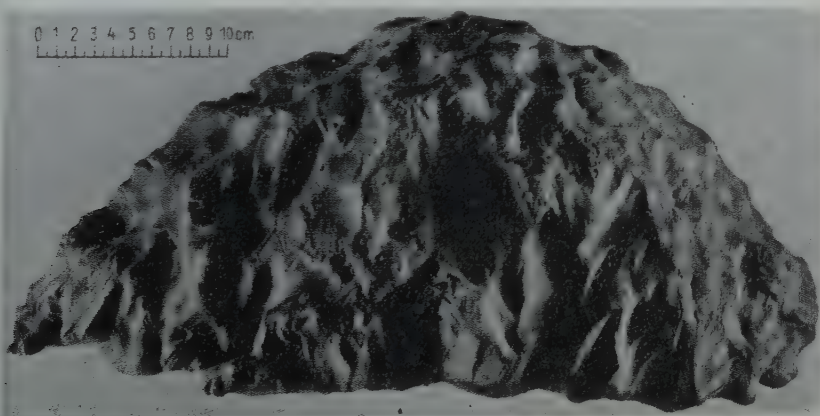


Abb. 8. Eines der halborientierten individuellen Exemplare des Meteoreisenregens von Sichote-Alin mit dem Gewicht von 66,0 kg (Nr. 1596). Ansicht von der Seite. Die grobe kegusartige Form und das vollausgeprägte regmaglyptische Relief sind gut zu sehen.

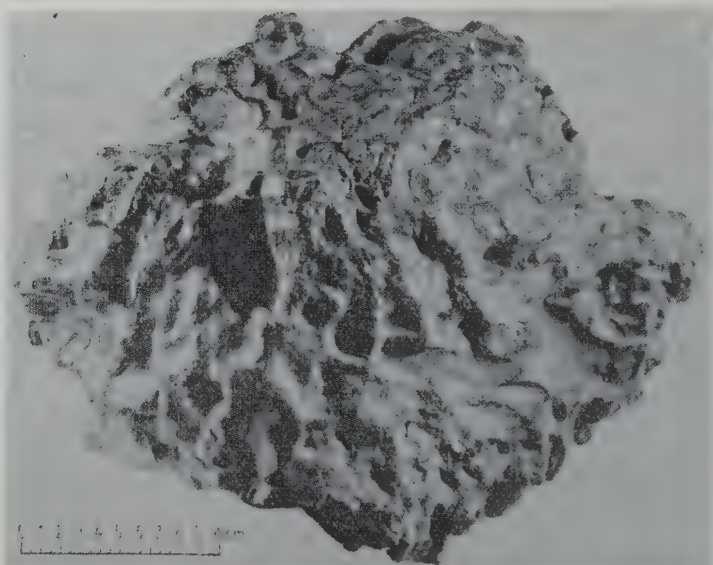


Abb. 9. Vordere Oberfläche des halborientierten individuellen Exemplars, das auf Abb. 8 abgebildet ist. Es ist das typische vollentwickelte rhexmaglyptische Relief zu sehen.

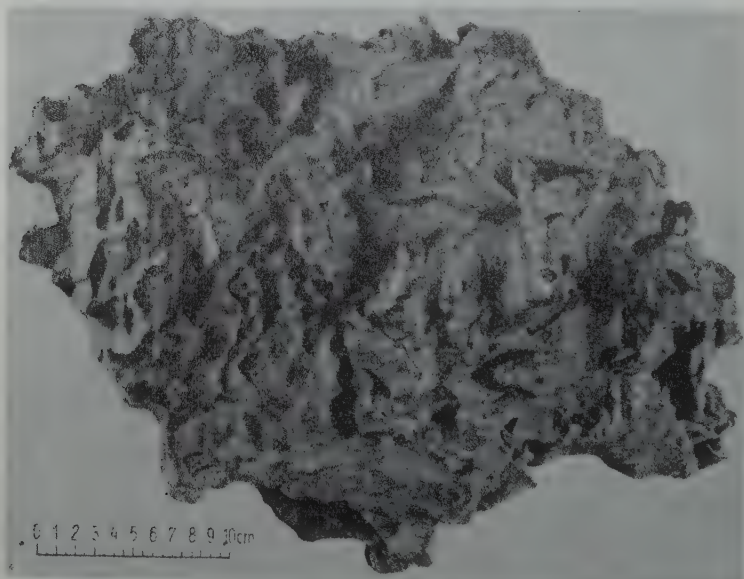


Abb. 10. Hintere Oberfläche des halborientierten individuellen Exemplars, das auf Abb. 8 und 9 abgebildet ist. Es sind die charakteristischen klar ausgeprägten Unebenheiten und die Rauigkeit der Bruchfläche zu sehen, welche ein Beweis dafür sind, daß diese Oberfläche nicht der atmosphärischen Bearbeitung unterlag und daß das vorliegende Exemplar ein inneres Bruchstück des Meteorikörpers darstellt.

des Meteorkörpers. Falls also die Hinterfläche zugleich die Bruchfläche ist, so bewahrt sie alle charakteristischen Unebenheiten und die Rauhgigkeit der Bruchfläche (siehe Abb. 10). Wenn jedoch die Hinterfläche einen Teil der äußeren Fläche des anfänglichen Meteor-

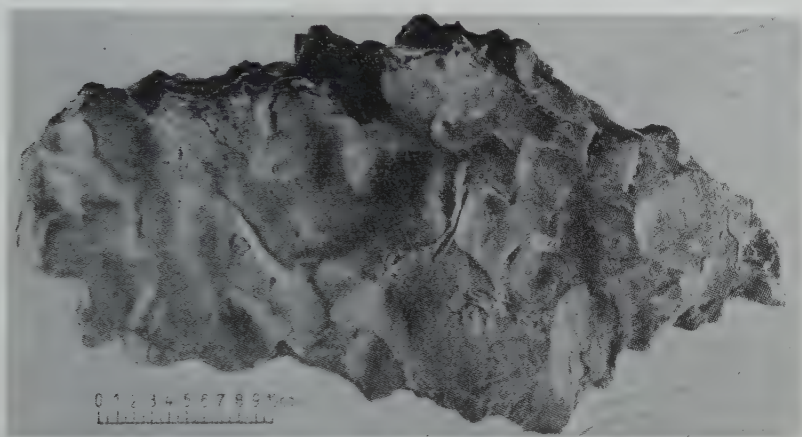


Abb. 11. Hintere Oberfläche eines anderen halborientierten Exemplars des Meteoreisenregens von Sichote-Alin, Gewicht 65,85 kg (Nr. 1653). Im Gegensatz zur Hinterfläche des vorherigen Exemplars (siehe Abb. 8 bis 10) zeigt die Hinterfläche des vorliegenden Exemplars große Rhegmaglypten, welche ihren Ausmaßen nach dem Querschnitt des vorliegenden Exemplars nicht entsprechen und darauf hinweisen, daß die vorliegende Oberfläche einen Teil der Außenfläche des ursprünglichen Meteorkörpers darstellt.

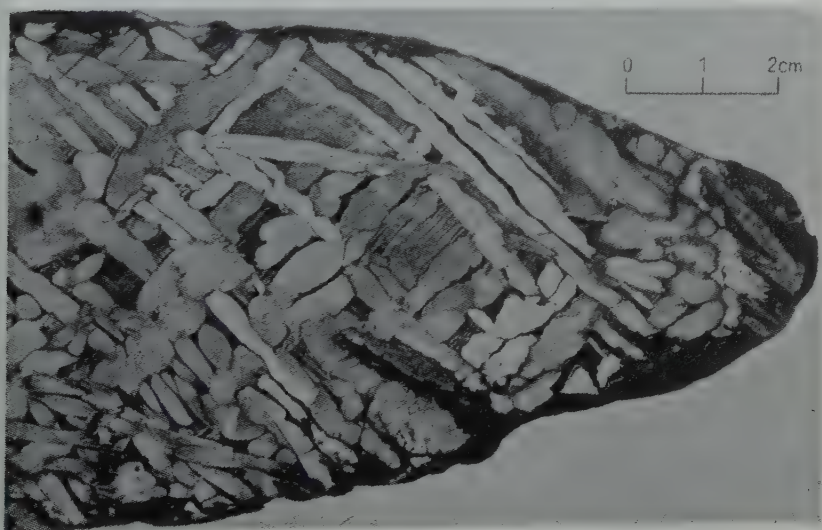


Abb. 12. Widmanstättensche Figuren auf der geätzten Oberfläche des außerordentlich grob strukturierten Oktaedrits von Tschebankol.



körpers darstellt, so werden auf der Hinterfläche grobe Regmaglypten zu sehen sein, deren Ausmaße dem Ausmaß des gesamten Meteorkörpers entsprechen (siehe Abb. 11).

Die Fähigkeit zur Zerstückelung und besonders der Charakter der Zerstückelung der Meteorkörper ist eng mit ihren physikalischen und



Abb. 13. Der Hexaedrit von Boguslavka, welcher aus zwei Massen besteht. Gewicht 198,6 und 57,0 kg. Beide Massen sind ihren Bruchflächen entsprechend aneinandergelegt.

chemischen Eigenschaften verbunden. Die überwiegende Form der Bruchstücke bei künstlicher Zerstückelung der Meteoriten ist die viel-flächige Form eines Parallelepipeds; bei den Chondriten trifft man oft die Pyramidenform.

Die Hexaedrite, welche meist Monokristalle darstellen, spalten nach den Flächen eines Würfels entsprechend dem kubischen Kristalli-



sationssystems. Die Oktaedrite, welche aus Kamazitlamellen bestehen, die durch dünne Kanten von Tănit eingefast sind (Abb. 12), besitzen eine verhältnismäßig schwache Verbindung zwischen den Lamellen. Die Oktaedrite teilen sich daher längs der Grenzen zwischen den einzelnen Balken. Da jedoch die Lamellen im Oktaedrit nach den Flächen des Oktaeders orientiert sind, so bekommen die bei der Aufspaltung erhaltenen Bruchstücke eine der oktaedrischen nahe Form. Die Zweiflächenwinkel, welche sich bei der Durchschneidung der ein-

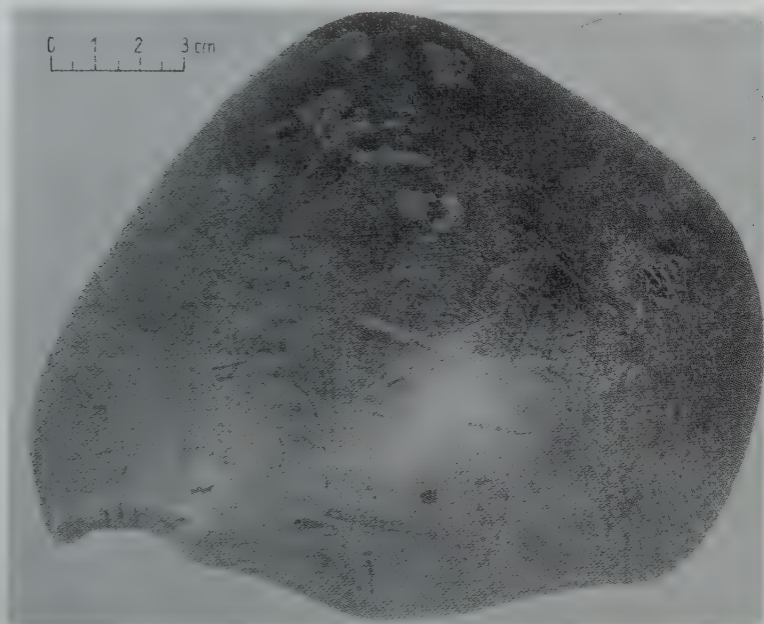


Abb. 14. Oktaedrit von Repejew Chutor, Gewicht 12,3 kg, welcher die Spuren der ursprünglich oktaedrischen Form bewahrt hatte. Von der Seite gesehen: völlig glatte Oberfläche ohne Rhegmaglypten infolge der Drehbewegung des Meteoriten.

zelnen Oberflächen bilden, sind gleich  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $109^\circ$ . Die von uns ausgeführten morphologischen Untersuchungen vieler Meteorite gestatten, auf mehreren von ihnen Spuren ihrer primären Form festzustellen.

Betrachten wir nun zwei besonders interessante Meteoriten..

Der eine von ihnen ist der Hexaedrit Boguslawka, der am 18. Oktober 1916 im Fernen Osten niederfiel. Er wurde in zwei Massen aufgefunden, vom Gewicht 198,6 und 57 kg (siehe Abb. 13), die in einem Abstand von etwas mehr als einem halben Kilometer voneinander entfernt lagen. Die beiden Massen passen gut zueinander, wobei zu sehen ist, daß der Bruch längs Würfflächen stattgefunden hatte.

An den äußeren Oberflächen beider Massen ist ein deutlich ausgeprägtes rhegmaglyptisches Relief zu sehen. Der Durchmesser der Rhegmaglypten stellt annähernd ein Zehntel des Durchmessers (entsprechend der Bewegung) des Meteoriten dar. Hieraus folgt, daß das rhegmaglyptische Relief sich gebildet haben muß in der Zeit der Bewegung des Meteorkörpers entlang seiner ganzen atmosphärischen Bahn. Mit anderen Worten, die Außenflächen dieses Meteoriten sind primäre Oberflächen.

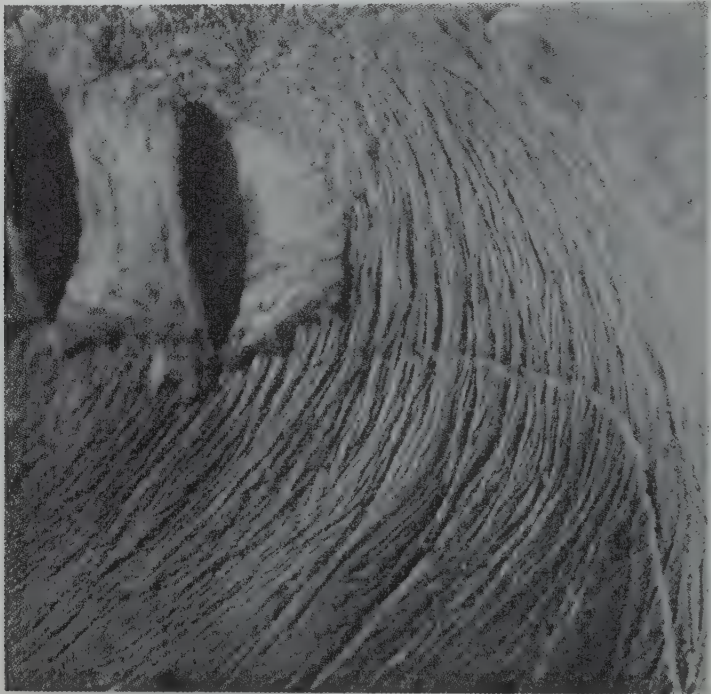


Abb. 15. Gebogene Schmelzwülste auf der Oberfläche des Meteoreisens von Repejew Chutor, welche auf die Drehbewegung des Meteoriten während seines Durchgehens durch die Erdatmosphäre hinweisen. Vergrößerung ungefähr 7 mal.

Wenn man in Betracht zieht, daß diese Oberflächen ihre deutliche flache Form bewahrt hatten und daß die Kanten, welche durch Überschneidung dieser Oberflächen gebildet wurden, klar ausgeprägt sind, so kann man zum Schluß kommen, daß zur Zeit des Durchgehens durch die Atmosphäre mit kosmischer Geschwindigkeit der Verlust an Stoff von seiten des Meteorkörpers verhältnismäßig gering war.

Die äußeren Oberflächen des Hexaedriten Boguslawka haben also eine verhältnismäßig geringe Substanz verloren und haben folglich Spuren ihrer anfänglichen Parallelepipedform, die ihrer inneren Kristallstruktur entspricht, klar bewahrt.

Ein bedeutendes Interesse besitzt ein anderer Meteorit — der Oktaedrit Repejew Chutor —, der ein Gewicht von 13,3 kg besitzt und am 8. August 1933 im Astrachanschen Gebiet niederfiel. Der Meteorit wurde als ein einziges Exemplar aufgefunden und besitzt eine Form, die nahe der Konusform ist. Bei erster Betrachtung kann man den Meteoriten für orientiert halten (Abb. 14), wofür er auch tatsächlich zu Beginn gehalten wurde (6). Bei näherer Untersuchung jedoch wurde festgestellt, daß der Meteorit Spuren seiner anfänglichen

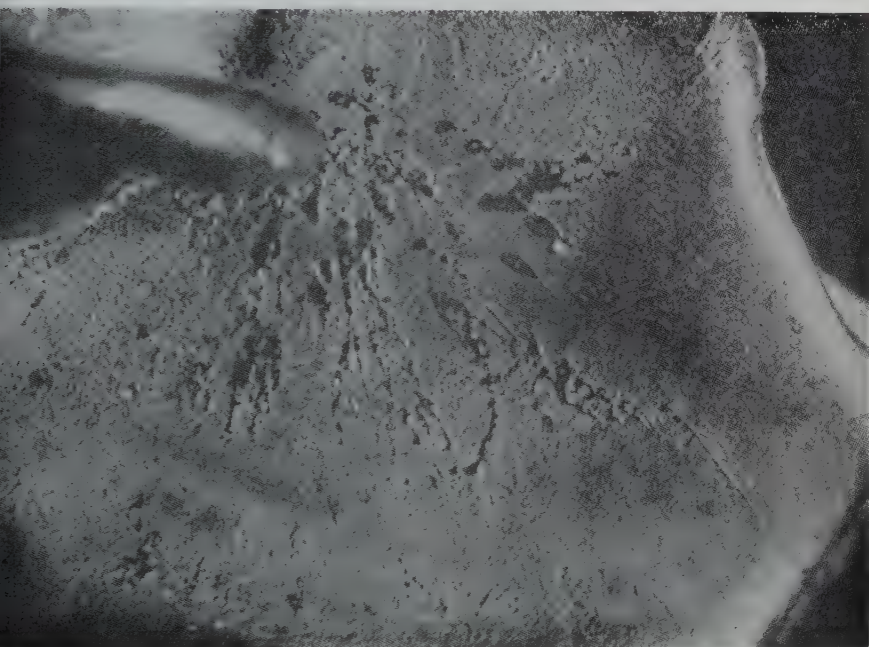


Abb. 16. Erhärtete Tropfen aus geschmolzenen und zerstäubten Meteoritmaterial, das von einem vorspringenden Teil abgestreift worden war. Die Tropfen wurden an einem der individuellen Exemplare des Meteoreisenregens von Sichote Alin beobachtet. Vergrößerung ungefähr 5 mal.

oktaedrischen Form bewahrt hatte. Diese Spuren erscheinen in Form einzelner Spitzen und Kanten eines Oktaeders, was durch ihre entsprechende Anordnung bestätigt wird.

Die auf die Schmelzrinde des Meteoriten zu bemerkenden gebogenen Schmelzwülsten (Abb. 15) weisen überzeugend darauf hin, daß der Meteorit bei seinem Fallen durch die Atmosphäre eine Drehbewegung besaß. Infolgedessen erscheint die Oberfläche des Meteoriten völlig glatt, ohne Rhegmaglypten. Damit kann man auch die starke Glätte der Spitzen und Rippen erklären. Infolgedessen hat sich die Form des Meteoriten aus einer oktaedrischen in eine annähernd konusförmige umgewandelt.



Das morphologische Studium beider Meteoriten führte also zu dem Schluß, daß anfangs beide Meteoriten eine vielflächige Form besessen haben.

Auf der Oberfläche der Meteoriten, die von einer Schmelzrinde bedeckt sind, kann man oft die sogenannte Erscheinung des Verspritzens beobachten. Diese Erscheinung besteht darin, daß auf einzelnen Oberflächenteilen des Meteoriten vereinzelte festgewordene Tröpfchen aus geschmolzenem Meteoritmaterial zu sehen sind, welche sich aus den hervorspringenden Teilen des Meteorkörpers herauswölben und zum Teil mit der Schmelzrinde verschmolzen sind (Abb. 16). Nicht selten beobachtet man die Tröpfchen in der Form einzelner oder in Gruppen angeordneter völlig regulärer Kügelchen mit dem Durch-

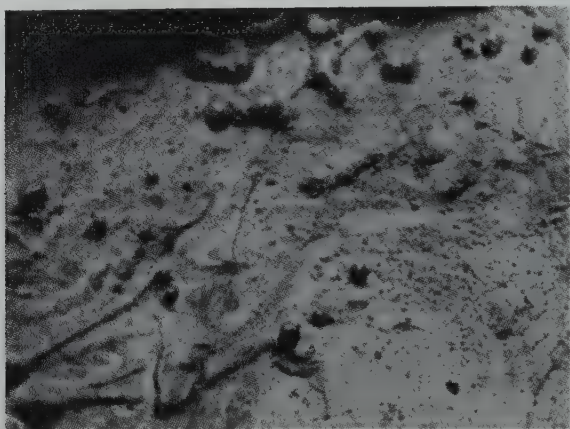


Abb. 17. Tröpfchenkügelchen, die auf der Oberfläche eines der individuellen Exemplare des Meteoreisenregens von Sichote-Alin verstreut sind. Vergrößerung ungefähr 15 mal.

messer von zehntel oder hundertsten Teilen eines Millimeters (Abb. 17). Die Erscheinung der Zerspritzung beobachtete man sowohl an Eisenmeteoriten (Sichote-Alinischer Meteorit), sowie auch an vielen Steinmeteoriten (Abb. 18).

Außer der Erscheinung der Zerspritzung kann man oft an den Rändern der Meteoriten, manchmal in stark ausgeprägter Form, Überschmelzwülste beobachten, welche die Form von Fransen oder ineinanderlaufenden Wülsten besitzt (Abb. 19).

Die Erscheinung der Zerspritzung demonstriert augenfällig den Zerstörungsmechanismus der Meteorkörper bei ihrer Bewegung mit kosmischer Geschwindigkeit. Dieser Mechanismus besteht in der Schmelzung, Verwehung und Zerstäubung in die Atmosphäre in Form kleinster Tröpfchen von Material aus der Oberfläche des Meteorkörpers. Die weggewehten und in der Atmosphäre zerstreuten Tröpfchen werden



schnell fest und wandeln sich in Kügelchen mit dem Durchmesser von hundertsteln bis zu zehnsteln Teilen eines Millimeters um. Aus derartigen Teilen bilden sich die sogenannten Staubspuren, welche nach dem Flug von hellen Boliden übrigbleiben (Abb. 20). Es ist wichtig, zu bemerken, daß Staubspuren auf ihrem ganzen Verlauf, vom unteren Teil anfangend und mit dem oberen Teil endend, eine völlig gleich-



Abb. 18. Verspratzte Tropfen auf der Oberfläche des Chondriten von Kukschin.  
Vergrößerung ungefähr 7 mal.

artige Form besitzen. Verdichtungen, welche fast immer am unteren Ende der Spur einem Wölkchen ähnlich sind, werden gewöhnlich auch in anderen Teilen der Spur beobachtet. Es liegt daher kein Grund vor, einen verschiedenen Mechanismus und eine verschiedene Natur der Staubspur in ihren verschiedenen Teilen anzunehmen; die ganze Spur muß aus weggewehten, zerspritzten und festgewordenen Kügelchen bestehen. Infolge Oxydierung unter dem Einfluß hoher Temperatur und bei Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff verändert sich

die Zusammensetzung der Tröpfchenkügelchen im Vergleich zur Zusammensetzung der Meteoritenkörper, aus denen sie hervorgegangen

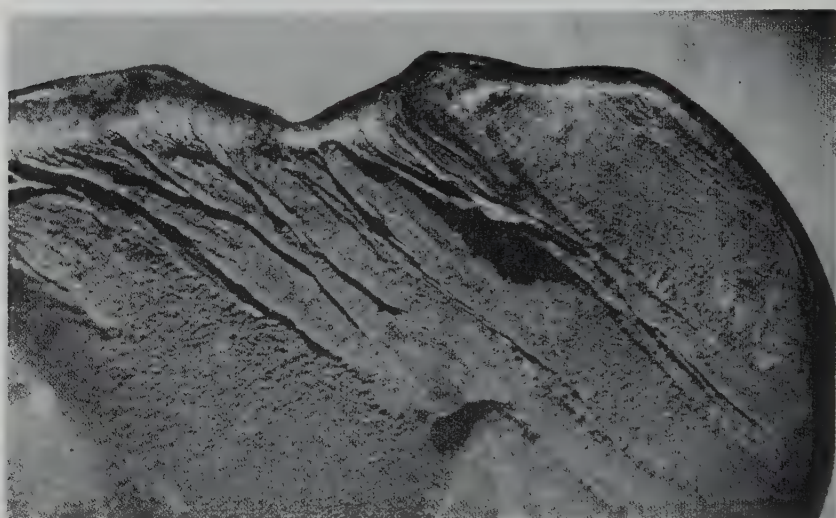


Abb. 19. Zusammenfließen von Schmelzhäuten, beobachtet am Rande eines der individuellen Exemplare des Meteoreisenregens von Sichote-Alin. Vergrößerung ungefähr 2,5 mal.



Abb. 20. Staubspur eines Boliden, beobachtet von D. Debabow am 19. Oktober 1941 auf Tschukotka (UdSSR).

sind. Die Teilchen der Staubsur zerstäuben sich allmählich in der Atmosphäre und senken sich auf die Erdoberfläche, wo sie sich mit dem Boden vermischen. All dies fand bei dem Studium des Falles des Sichote-Alinischen Meteoritenregens seine Bestätigung. So wurden bei dem Studium von Bodenproben aus dem Gebiet, wo der Meteoritenregen gefallen war, mit Hilfe von Handmagneten Magnetteilchen herausgezogen. Diese Teilchen erwiesen sich hauptsächlich als scharfwinkelige

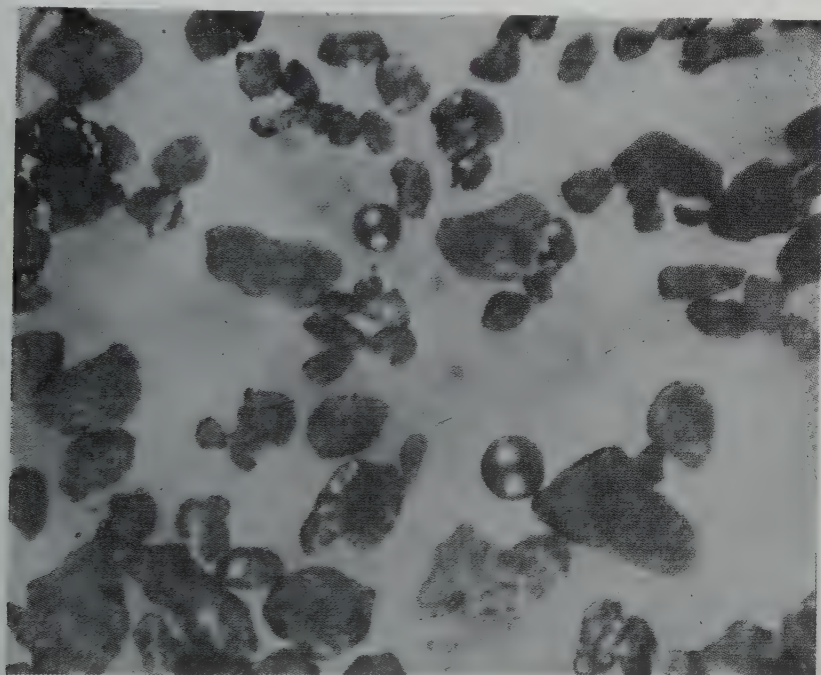


Abb. 21. Teilchen von Meteoritenstaub, die mit Hilfe eines Magneten aus dem Boden im Fallgebiet des Meteoritenregens von Sichote-Alin herausgezogen wurden. Unter den Teilchen des Meteoritenstaubes sind einzelne regelmäßig Kugeln zu sehen, welche Teilchen des Meteoritenstaubes darstellen, bei Vergrößerung von 116 mal.

Teilchen aus Meteoritenstaub, die sich infolge Zerspaltung der Meteoritenmasse bei ihrem Anprall auf felsiges Gestein gebildet hatten (Abb. 21). Unter derartigen scharfwinkeligen Teilchen wurden jedoch in bedeutend geringerer Menge Kugeln beobachtet, ähnlich denjenigen, die anfänglich auf den Meteoriten beobachtet wurden (Abb. 22). Der Durchmesser der Kugeln beträgt 0,8 bis 0,01 mm; sie erwiesen sich als im Innern porös und sie bestehen aus Magnetit. Außer den Kugeln wurden Teilchen beobachtet, die eine tropfenartige Form besitzen, und auch hohle Kölbchen mit breitem Hals und den gleichen Ausmaßen wie die Kugeln.



Auf die Erde senken sich also zwei Arten von Staub nieder, die an der Stelle des Niederfallens des Sichote-Alinischen Meteoreisenregens beobachtet wurden. Der eine Staub, den wir als Meteoritenstaub bezeichnet haben, wird aus kleinsten, spitzwinkligen Meteoritenteilchen gebildet, die das Produkt der Zerspaltung der Meteoriten bei ihrem Aufschlage darstellen. Die Teilchen des Meteoritenstaubs haben genau die gleiche Zusammensetzung und Struktur wie die Meteoriten. Die andere Art von Staub, welcher Meteorstaub genannt wird, stellt ein Umschmelzungsprodukt dar (Aufblasung, Zerspritzung, Oxydation

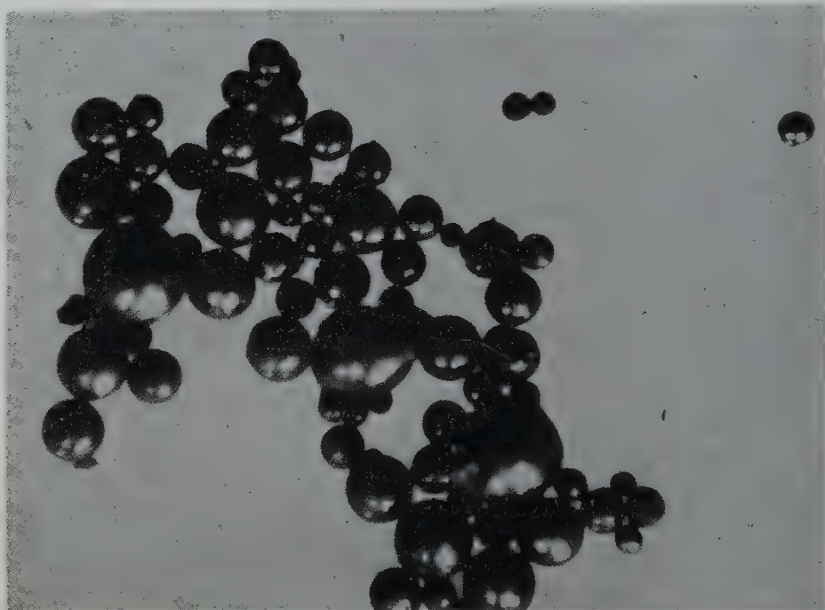


Abb. 22. Kügelchen der Staubsur (Meteoritenstaub), die mit Hilfe eines Magneten aus dem Boden im Fallgebiet des Meteoreisenregens von Sichote-Alin herausgezogen wurden. Vergrößerung 75 mal.

und Verhärtung der Tröpfchen) der Meteorkörper in der Atmosphäre zur Zeit ihrer Bewegung mit kosmischer Geschwindigkeit. Die Teilchen des Meteorstaubs haben eine andere substanzielle Zusammensetzung als die Meteorkörper, aus welchen sie hervorgegangen sind.

Zum Abschluß soll bemerkt werden, daß, wie unsere früheren Untersuchungen gezeigt haben, verschiedene Arten von Industriestaub, von den Fabrikschlotten, den Fabriköfen, in denen Metall geschmolzen wird, aus der Elektroschweißung und Autogenschweißung, aus den Schlotten von Dampfmaschinen und Dampfschiffen usw., eine große Menge von völlig regulären Kügelchen und anderen sphäroidalen Teilchen enthalten, die beim ersten Anblick von Teilchen des Meteorstaubs



nicht zu unterscheiden sind (Abb. 23). Das Vorhandensein von Kügelchen im industriellen Staub wurde auch von J. H o p p e nachgewiesen (9). Es ist daher in der heutigen Zeit unbedingt nötig, größte Vorsicht bei der Bestimmung der Natur der Staubteilchen zu beobachten, welche aus der Atmosphäre gesammelt werden. Im Zusammenhang damit ist es eine wichtige Aufgabe in der heutigen Zeit, die Unterschiede zwischen den Teilchen aus Meteorstaub und Industriestaub zu studieren und festzustellen. Es besteht die begründete Hoffnung, daß die röntgenographische Untersuchung der Teilchen des einen und des anderen Staubs gestattet, deren Unterschied festzustellen.

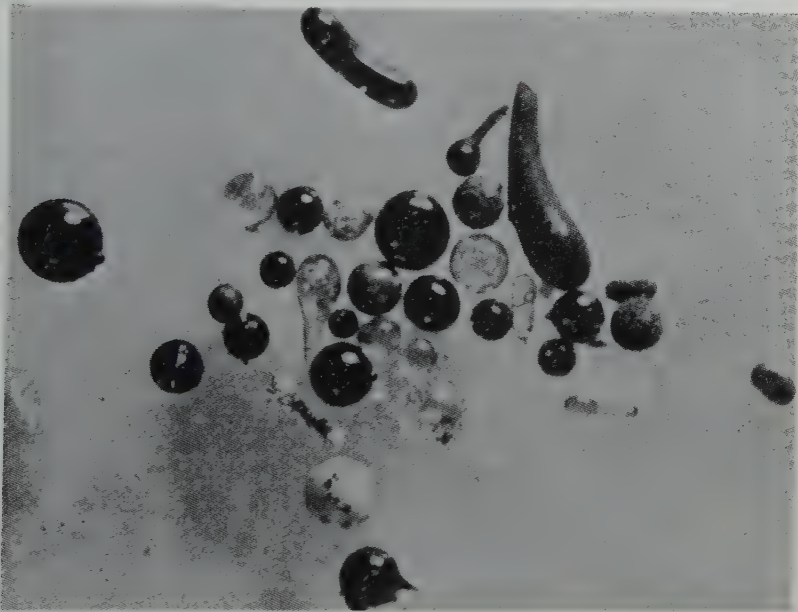


Abb. 23. Teilchen vom Industriestaub, gesammelt aus Martinstahlöfen. Vergrößerung ungefähr 22 mal.

Schließlich ist es noch nötig, über eine dritte Art von extraterrealem Staub zu sprechen, der von uns als kosmischer Staub bezeichnet wird. Unter kosmischem Staub verstehen wir jene winzig kleinen Teilchen, die ihrem Ausmaße nach sich den Molekulateilchen nähern, und die unmittelbar aus dem intraplanetaren Raum in die Erdatmosphäre eindringen. Da sie infolge ihrer geringen Ausmaße keiner Temperaturänderung unterliegen, erreichen sie die Erdoberfläche praktisch unverändert. Derartige Teilchen hat Whipple Mikrometeorite genannt. Die Möglichkeit der Existenz und des Auftauchens auf der Erde von solchen Teilchen wurde theoretisch von Whipple (10) und später von F e s e n k o w (11) nachgewiesen. Bis zur heutigen Zeit sind

jedoch Teilchen kosmischen Staubes nicht in einwandfreier Weise nachgewiesen worden. Die morphologischen Eigenschaften derartiger Teilchen sind also vorläufig noch unbekannt.

### Literatur

1. Krinow, E. L., Osnowi meteoritiki. Gostechisdat, Moskwa, 392 str. 1955.
2. Krinow, E. L., Der Eisenmeteoritenregen von Sichote-Alin. Chem. d. Erde **18**, H. 1 u. 2, 56—83 (1956).
3. Hoppe, J., Untersuchungen zur Physikalischen Theorie der Meteore (1. Teil). Astronon. Nachr. **283**, H. 2—3 (1956).
4. — Sky and Telescope, V. XVI (1957).
5. Krinow, E. L., Nekotorije sakenomernosti padenii kamennich meteoritov. Dokladi AN SSSR **98**, Nr. 6 (1953).
6. Krinow, E. L., Meteoriti. Isd. AN SSR, 336 str. 1948.
7. Krinow, E. L., Morfologitscheskoje isutschenije meteoritow poslednich padenii. Meteoritika, sborn. statei wip. XII, str. 29—53. Morfolofitscheskoje isutschenije meteoritow. Meteoritika, sborn. statei. wip. XIII, 49—64 (1950).
8. Krinow, E. L., Klassifikazija powerchnostnoj strukturi kori plawlenija meteoritov. Dokladi AN SSSR **92**, Nr. 3 (1953).
9. Hoppe, J., und Zimmermann, H., Zum Nachweis kugelförmiger Partikeln im Staubniederschlag. Naturw. **41**, 93 (1954). Zur Trennung interplanetarer Partikel von Industriestaub. Die Steine **30**, 33—36 (1954).
10. Whipple, F. L., Proceedings of the Nat. Acad. Sciences. Dec. **36**, Nr. 12 (1950); January **37**, Nr. 1 (1951).
11. Fesenkow, W. G., K woprosu o mikrometeoritach. Meteoritika sborn. statei. wip. XII, str. 3—13 (1955).

Meteoritenkomitee Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau, UdSSR, 29. August 1957.

# Über einige Typen von Steinmeteoriten<sup>1)</sup>

Von **L. G. Kwascha**, Moskau

Mit 27 Abbildungen im Text

Bei der vergleichenden Untersuchung von Meteoriten aus der Sammlung der Akademie der Wissenschaften der UdSSR wurden einige physiographische Besonderheiten beobachtet, die Beachtung beim Studium der Meteoriten verdienen.

Die Sammlung enthält nicht mehr als ein Sechstel (ungefähr 250 der annähernd 1500 bekannten) aller gegenwärtig bekannten Meteoriten, jedoch besitzt sie bis auf vier alle bis jetzt bekanntgewordenen Typen. Es ist jedoch zu bemerken, daß einige Meteoriten durch kleine Stückchen vertreten sind, was zuweilen die Anfertigung von Schliffen für mikroskopische Untersuchungen erschwerte.

Die systematische Beschreibung der Resultate aller untersuchten Objekte aus der Meteoritenkollektion wird in einer speziellen Arbeit gegeben werden; hier seien nur einige Typen von Steinmeteoriten betrachtet, nämlich die wenigen Vertreter der Achondrite, in welchen metallisches Eisen eine unbedeutende Rolle spielt. Die Darstellung erfolgt entsprechend den Typen der Klassifikation von A. N. Sawarizki (1952). Zum Schluß wird das Vektordiagramm der chemischen Zusammensetzungen gegeben.

## Feldspatfreie Achondrite

Der Meteorit von Chassigny, welcher der einzige Vertreter des Typus der Chassignite ist, wurde von einer Reihe von Forschern untersucht, und Daubrée (1866) hat auf seine Ähnlichkeit mit dem irdischen Gestein Dunit hingewiesen. Die mineralogische Zusammensetzung dieses Typus wird charakterisiert durch Olivin und etwas Chromit, welcher 3,7 bis 4,8% der Gesamtmasse bildet. Tschermak (1883) hat auf die äußerst geringe Beimengung von braunem und farblosem Glas im Olivin hingewiesen.

In unserer Sammlung ist der Meteorit von Chassigny durch ein kleines Stückchen mit einer Schmelzrinde und durch ein Bruchstück ohne Rinde vertreten. An der Bruchfläche stellt er ein grau-grünes Aggregat aus kleinen Körnern von Olivin dar, zwischen welchen Körnchen

---

<sup>1)</sup> Vortrag auf der Internationalen Konferenz über interplanetare Materie in Jena vom 7. bis 12. Oktober 1957.

von schwarzem Chromit eingestreut sind. Unter dem Mikroskop besitzt er die panidiomorphe körnige Struktur eines monomineralischen Gesteins. Die Chromitkörner (bis zu 1 mm) zeigen oft kristallographische Begrenzungen.

Unter diesen Komponenten beobachtet man in den Dünnschliffen kleine polygonale Gebiete aus schwach lichtbrechender und schwach doppelbrechender Substanz. Nach dem mittleren Brechungsindex, der ungefähr 1,537 ist, kann sie zu den Feldspäten (saurer Plagioklas oder Maskelynit) gerechnet werden. Es ist erwähnenswert, daß die vorhandene Form die gleiche ist, wie bei den sauren Plagioklasen und beim Maskelynit der kristallinen Chondrite (Abb. 1).

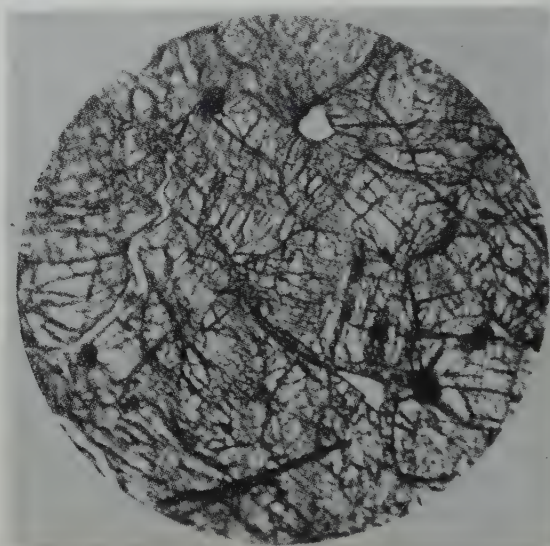


Abb. 1. Mikroskopische Struktur des Meteorsteins von Chassigny. Olivinkörner, einzelne Körner von Chromit und farblose Substanz, Feldspat?  $d = 2,9$  mm.

Im Anschliff sind seltene und sehr kleine ( $\leq 0,01$  mm) Körnchen von Eisen (Abb. 2) zu sehen.

Im löslichen Teil wurde von M. J. Džakonowa ungefähr 0,05% Ni bestimmt, was einen großen Prozentsatz in der geringen Menge von Nickeisen ausmacht. In der chemischen Analyse des Chassignits wird 0,69%  $K_2O$  angeführt, während Tonerde fehlt. Die Analyse ist jedoch alt (1862) und Tonerde ist wahrscheinlich übersehen worden. Auf Grund des mikroskopisch beobachtbaren feldspatähnlichen Stoffs kann man daher annehmen, daß Tonerde ein Bestandteil des Meteoriten sein kann.

Die Benennung Amphoterit hatte Tschermak (1883) für den Meteoriten von Manbhoom vorgeschlagen, der aus Olivin und rhombischen



Pyroxen besteht. F o u l l o n (1888), der den Meteoriten von Manbhoom später einer genaueren Untersuchung unterzogen hatte, bemerkte vor allem seine Breccienstruktur und in einigen der Bruchstücke an bestimmten Stellen eine „chondritartige“ Struktur. Stellenweise kann man eine strahlenförmige Anordnung von größeren Prismen aus Bronzit feststellen. Im Olivin gibt es Einschlüsse von Glas, Eisenkörnchen, Troilit und Chromit. In anderen Bruchstückchen gibt es möglicherweise unter den Silikaten monoklinen Pyroxen und sauren Plagioklas als Zement.

Ungeachtet dessen, daß auf Grund der mikroskopischen Besonderheiten und des Vorhandenseins der Chondren der Meteorit von Manbhoom

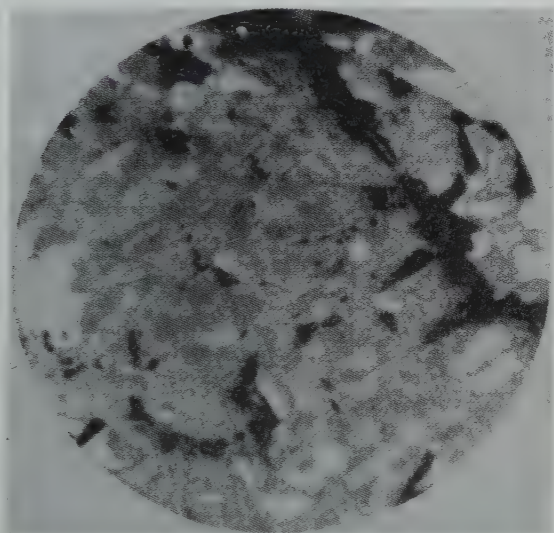


Abb. 2. Derselbe. Ein Körnchen von Ni-Eisen.  $d = 0,45$  mm.

zum Übergangstypus der „Howardit-Chondrite“ gehört, hielt F o u l l o n es für begründet, ihn als einzigen Vertreter unter der Bezeichnung Amphoterit zu bewahren. Unter den Besonderheiten der chemischen Zusammensetzung dieses Meteoriten ist der große Gehalt an Ni (ungefähr 39%) im metallischen Eisen zu erwähnen.

W a h l (1952) hält diese und andere Amphoterite für monomiktische Breccien, welche Bruchstücke verschiedener Chondrite enthalten und daher im allgemeinen polymiktische Breccien unter den Achondriten darstellen. In der Sammlung gibt es drei Vertreter von den sechs bekannten Amphoteriten (siehe P r i o r - H e y, 1953) Jelica, Manbhoom und Vavilovka.

Der Meteorit von Jelica ist in der Sammlung durch ein ziemlich großes Bruchstück von ungefähr 250 g vertreten, das zum Teil von

einer fast schwarzen, matten Schmelzrinde bedeckt ist wie bei den Chondriten. Der Meteorit ist verhältnismäßig fest. Auf der Bruchfläche ist die Breccienstruktur zu sehen. In der Hauptmasse, die eine hellgraue Farbe hat und feinkörnig ist, sind zahlreiche, meistens dunkle Bruchstücke eingeschlossen. Ihr Ausmaß beträgt Bruchteile eines Millimeters bis zu  $3 \times 2$  cm Durchmesser. Sie besitzen scharfwinklige Konturen (Abb. 3). Die Bruchstücke haben unabhängig von ihrer Farbe (dunkelgrau, hellgrau, manchmal weiß) eine dichte Struktur. Die kleineren stellen Splitter von Mineralen dar.

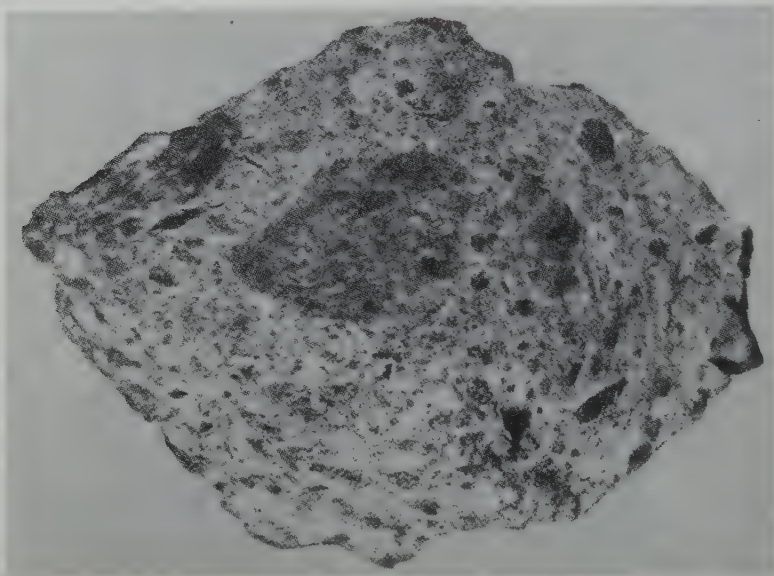


Abb. 3. Breccienstruktur des Meteorsteins Jelica. Ung. natürl. Gr.

Unter dem Mikroskop ist ersichtlich, daß die Hauptmasse dieses Meteoriten aus Chondritteilen besteht, in welchen man Chondren verschiedener Struktur sehen kann (Abb. 4). In diesem Aggregat sind zahlreiche eckige und teilweise abgerundete Bruchstücke von umkristallisierten Chondriten eingeschlossen (Abb. 5). Außerdem sind zahlreiche schwarze Adern zu sehen, welche manchmal auch die Bruchstücke durchsetzen.

Die Bruchstücke verschiedener Farbe unterscheiden sich durch die Menge undurchsichtigen Stoffs, durch die Struktur der Chondrite und möglicherweise auch durch den Grad ihrer Umkristallisierung. Bruchstücke nichtchondritischer Struktur wurden nicht beobachtet.

Da die Bruchstücke sich von der sie enthaltenden chondritischen Hauptmasse unterscheiden, müssen sie als chondritische polymiktische Breccien bezeichnet werden.

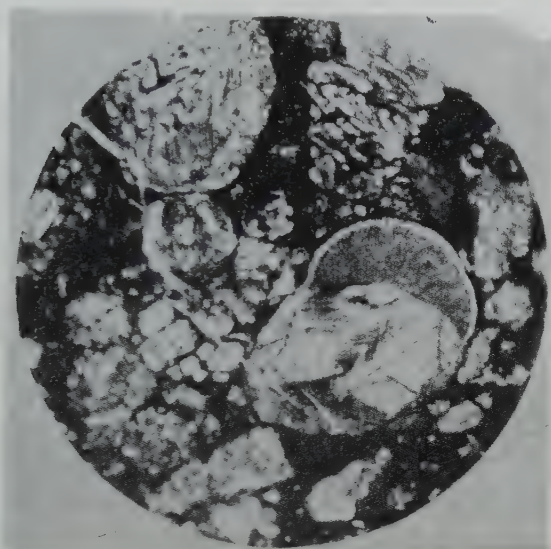


Abb. 4. Mikroskopische Struktur der Hauptmasse des Meteorsteins von Jelica. Chondren und Bruchstücke von Chondren in feinkörniger Masse.  $d = 2,9$  mm.

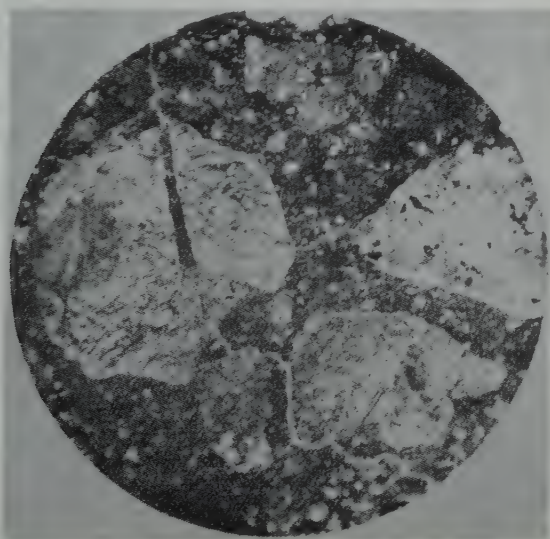


Abb. 5. Eckige Bruchstücke von kristallinen Chondriten im Meteorstein Jelica.  $d = 6$  mm.



Der Meteorit von Manbhoom ist in der Sammlung durch ein kleines Stückchen mit einem kleinen Rindenteil repräsentiert. Auf der Bruchfläche ist die Breccienstruktur klar zu sehen. Unter dem Mikroskop ist in einem Dünnschliff, der aus einer helleren zementierenden Masse hergestellt wurde, ersichtlich, daß er aus einer feinkörnigen Masse von Silikaten, Olivin und Pyroxen, mit Beimischungen von Eisen, Troilit und saurem Plagioklas besteht. Im allgemeinen besitzt er die Struktur der zementierenden Masse kristalliner Chondrite, in welcher eckige und zum Teil abgerundete Bruchstücke kristalliner Chondrite eingeschlossen sind, von denen einige die Struktur der Chondren bewahrt hatten (Abb. 6 u. 7). Außerdem beobachtet man Bruchstücke veränderter Chondren und Gebiete aus kleinen Körnern von saurem Plagioklas wie im Meteoriten von Vavilovka. In den eckigen Bruchstücken ist auch eine hornfelsartige Struktur umkristallisierter Chondrite zu sehen und saurer Plagioklas, welcher die Zwischenräume zwischen den Silikaten ausfüllt, in der für die kristallinen Chondrite charakteristischen Form.

Dieser Meteorit stellt auf Grund der zur Verfügung stehenden Schliffe eine umkristallisierte, chondritische, polymiktische Breccie dar.

Der Meteorit von Vavilovka, der auch schon früher beschrieben wurde, wird zu den Amphoteriten gerechnet. Bei der Beschreibung der Meteorite in der UdSSR (1952) wurde er auf Grund der bedeutenden Menge von Plagioklas als zu den Howarditen gehörig, welche Chondren enthalten, angesehen. Eine zusätzliche Untersuchung der Schliffe, die Prüfung des Charakters des Plagioklases und der Vergleich mit den oben beschriebenen Meteoriten haben jedoch seine Zugehörigkeit zu dem gleichen Typus der polymiktischen, chondritischen Breccien nahegelegt. Diese drei untersuchten Meteoriten werden von Urey und Creig (1953) zu einem speziellen Typus von Chondriten gerechnet. Die übrigen drei Meteoriten (Bandong, Caratash und Shaw), welche nicht in der Sammlung vorhanden sind, wurden auf Grund der Literatur beschrieben. Von ihnen gibt es nur für einen — den von Bandong — eine, wenn auch nicht fehlerfreie, chemische Analyse und eine genauere Beschreibung. Der Meteorit Caratash ist nach der Bestimmung von Prior im Dünnschliff sehr ähnlich dem Meteoriten Manbhoom. Der Meteorit Shaw wurde als Amphoterit nur makroskopisch bestimmt.

Die zu den Amphoteriten gerechneten Meteoriten Chaves, Jurtuk und die als eine brecciöse Abart in diese Gruppe eingeschlossenen Rodite, gehören, wie spätere Untersuchungen zeigten, zu den Eukriten (die ersten zwei), während die Rodite, wie Lacroix zeigte, einem anderen Typus angehören.

Alle vorhandenen Meteoriten, welche zu den Amphoteriten gerechnet werden, stellen also möglicherweise chondritische, und in einigen Fällen umkristallisierte, Breccien dar. Sie sind



daher nicht als ein besonderer Typus anzunehmen, wie es noch Lacroix (1925) tat, der darauf hinwies, daß sie sich an die Gruppe

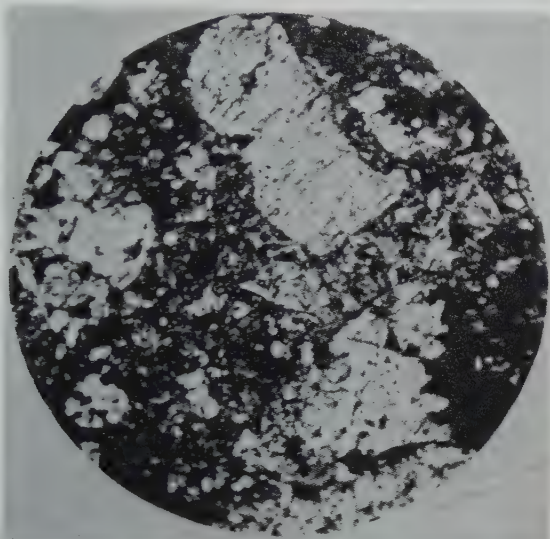


Abb. 6. Mikroskopische Struktur des Meteorsteins Manbhoom. Bruchstücke von kristallinen Chondriten in einer fein klastischen Masse mit Bruchstücken von Chondren.  $d = 1,5$  mm.

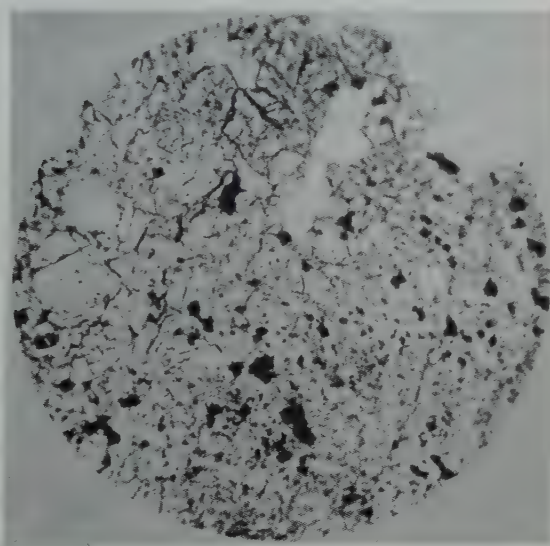


Abb. 7. Derselbe. Die mikroskopische Struktur eines Bruchstückes. Eine umkristallisierte Chondre mit den Spuren strahliger Struktur in einer Masse mit der Struktur der Zwischenmasse der kristallinen Chondrite.  $d = 1,5$  mm.

der Chondrite anschließen und infolgedessen von ihnen nicht abgetrennt werden sollen.

Von den zwei Meteoriten von La Fayette und Nakhla, welche zum Typus der Nakhlite gerechnet werden, gibt es in der Sammlung nur ein individuelles Exemplar des Meteoriten Nakhla. Auf der Bruchfläche dieses Exemplars, welches von einer glänzenden schwarzen Schmelzrinde bedeckt ist, besitzt der Meteorit eine schmutzig-grüne Farbe und weist körnige Struktur auf.

Unter dem Mikroskop sieht man, daß er aus einem Aggregat von prismatischen Körnern grünlichen Diopsids und einer bedeutend

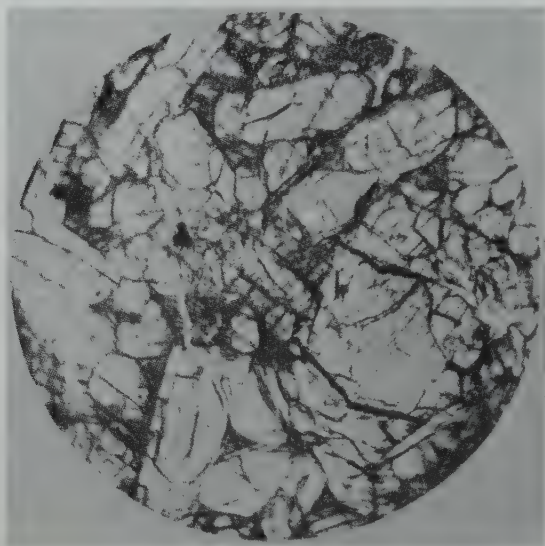


Abb. 8. Mikroskopische Struktur des Meteorsteins von Nakhla. Prismen von Diopsid. Isometrisches großes Korn von Hortonolith (rechts unten).  $d = 2,9$  mm.

kleineren Menge isometrischer, größerer Körner von stark eisenhaltigem Olivin besteht. Gewöhnlich sind sie von dünnen und länglichen Einschlüssen undurchsichtiger Minerale (Magnetit?) durchsetzt, welche parallel zu einer der Achsen der optischen Indikatrix angeordnet sind. Interessant sind die irregulären, schon früher erwähnten Gebiete zwischen den Silikatkörnern aus fast radial angeordneten, manchmal gebogenen Leisten von Plagioklas-Zwillingen, die sich in einem stark brechenden Stoff (Pyroxen) und undurchsichtigen Mineralen befinden. Diese Stellen sind dem kristallisierten Glas in irdischen Basaltgesteinen ähnlich (Abb. 8 und 9).

Die Vertreter des wohl bedeutendsten Typus der feldspatfreien Achondrite stellen die Chladnite dar, d. h. Aggregate, die hauptsächlich nur aus einer Mineralart — aus rhombischem Pyroxen

aus der Reihe Enstatit-Hypersthen — bestehen. Meteorite dieses Typus sind gewöhnlich zerstückelt (monomiktische Breccien nach W a h l).

Diese Benennung wurde für den Meteoriten von Bishopville (Rose, 1863) angewendet, dessen Hauptmasse aus reinem Enstatit besteht. In anderen Meteoriten dieses Typus ist das Mg-Metasilikat manchmal durch eine monokline Abart, den Clinoenstatit, ersetzt.

Als Beispiel kann man den Meteoriten von Aubres anführen, dessen Benennung ebenfalls als zweite Benennung (Aubrite) dieses Typus von Meteoriten und auch seine Mg-reine Art (P r i o r 1920) dient.

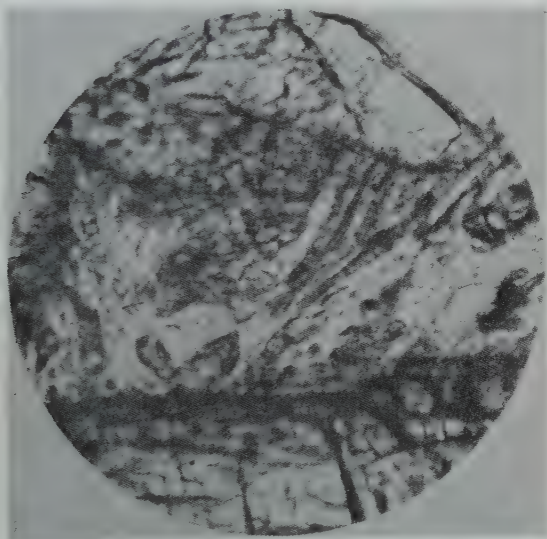


Abb. 9. Derselbe Meteorit. Mikroskopische Struktur der Füllmasse. Leisten von Plagioklas und Pyroxenen.  $d = 0,6$  mm.

Der Meteorit von Aubres besitzt eine brüchige Struktur und ist ziemlich dicht. Er besteht aus großen weißen Körnern von Pyroxen, die in ein viel feinkörnigeres Aggregat desselben Minerals eingeschlossen sind, mit welchem sich vereinzelte irreguläre Körner aus metallischem Eisen und Troilit vereinigen (Abb. 10). Unter dem Mikroskop sieht man Enstatit, der in bedeutendem Maße mit Clinoenstatit durchsetzt ist, und charakteristische Einschlüsse abgerundeter Körner von Olivin-Forsterit im Pyroxen (Abb. 11). Die großen Eisenkörner stellen Kamazit dar und enthalten Einschlüsse von Schreibersit.

Der makroskopisch vom Meteoriten von Aubres nicht unterscheidbare Chladnit von Staroje Pesjanoe besteht aus Enstatit.

Abarten dieses Typus stellen Meteorite dar, welche aus eisenhaltigem Enstatit-Bronzit oder Hypersthen bestehen. Diese Abart wurde von

Tschermak (1883) in einem selbständigen Typus abgesondert auf Grund des eisenhaltigen (15% FeO) Bronzits im Meteoriten von Shalka. Petrographisch stellt er eine Art und nicht einen Typus — Diogenite — dar. In den Chladniten beobachtet man als Beimengung xenomorpher Plagioklas, welcher die Zwischenräume zwischen dem Pyroxen ausfüllt, wie man das in den analogen irdischen Gesteinen — im Pyroxenit — beobachtet.

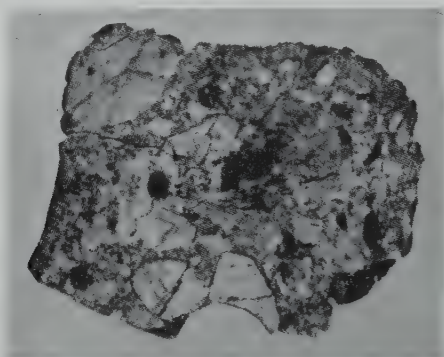


Abb. 10. Die polierte Fläche des Meteoritsteins von Aubres. Große weiße Kristalle von Enstatit mit Clinoenstatit in der zertrümmerten Masse desselben Minerals. Unregelmäßige Körner Ni-Eisen und Troilit.

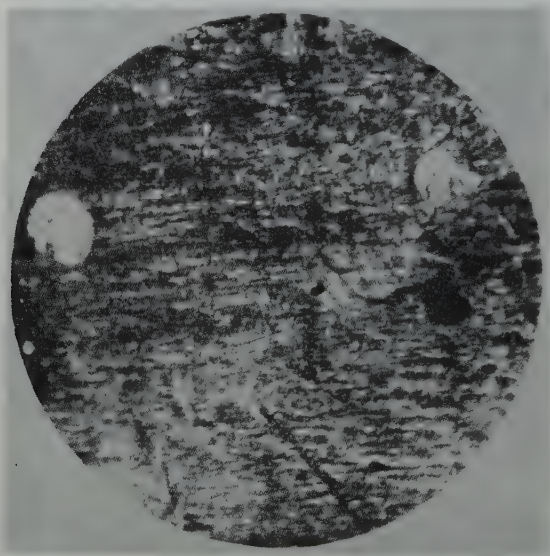


Abb. 11. Das Detail der Mikrostruktur des Meteorsteins von Aubres. Enstatitkristall mit Einwachsungen von Clinoenstatit und poikilitischen Einwachsungen von Olivin.  $d = 2.9$  mm. + Nicols.



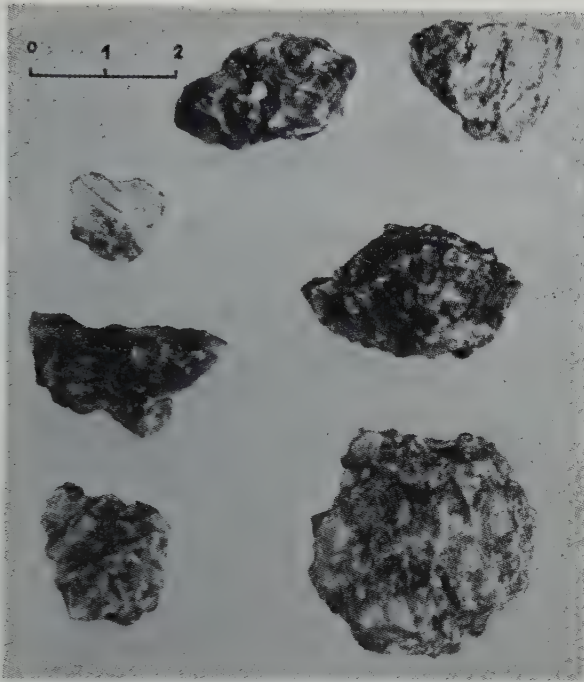


Abb. 12. Der Meteorit von Tataouhine. Einzelne Kristalle von Hypersthene. Nat. Gr.



Abb. 13. Mikroskopische Struktur des Meteorsteins von Tataouhine. Kleine Tafeln von Hypersthene längs der Spaltrisse des großen ursprünglichen Kristalls von Hypersthene.  $d = 2,9$  mm. + Nicols.

Bei diesem Typus beobachtet man Spuren sekundärer Erwärmung, die besonders klar im Meteorit Tatahouine ausgeprägt sind. Große Kristalle von Hypersthen dieses Meteoriten, welche oft einzelne individuelle Exemplare darstellen (Abb. 12), weisen Umkristallisierung längs der Spaltrisse (Abb. 13) in ein Aggregat kleiner Tafeln auf.

Die dem Chladnit nahestehenden Meteorite von Norton County und Bustee werden als selbständige Typen betrachtet.

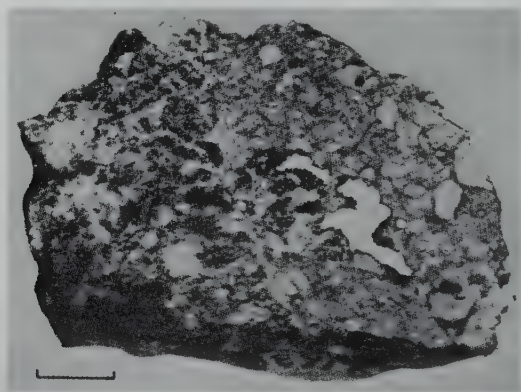


Abb. 14. Der Meteorstein von Bustee. Unregelmäßige Körner von Kamazit.

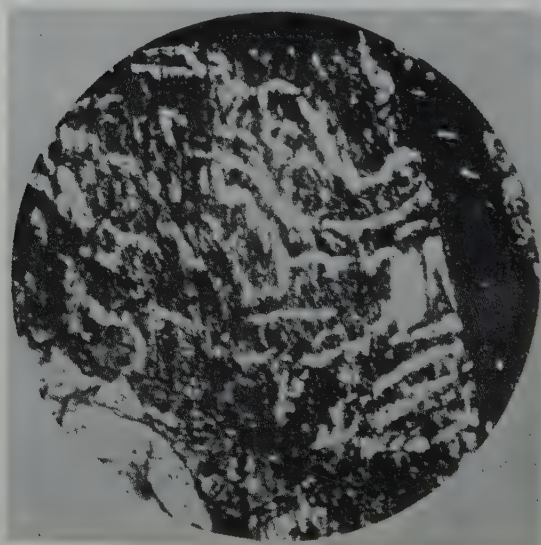


Abb. 15. Meteorit von Bustee. Mikropegmatitartige Verwachsung von Enstatit und Diopsid.  $d = 1,7$  mm.

Der erste, welcher den größten Steinmeteoriten darstellt, zeichnet sich durch eine größere Beimengung von Olivin und basischem Plagioklas aus (B e e k, L a P a z, 1951).

Der Meteorit von Bustee (Abb. 14), der durch das Vorhandensein von Titanitrid, Osbornit, und durch die bedeutende Menge von Oldhamit bemerkenswert ist, ist makroskopisch dem Meteoriten Aubres sehr ähnlich, enthält jedoch eine bedeutende Menge von monoklinem Pyroxen, Diopsid-Augit, und Enstatit. Bei der Untersuchung der uns zur Verfügung stehenden Dünnschliffe fanden wir im Enstatit mikropegmatitartige Einwüchse von monoklinem Pyroxen und poi-

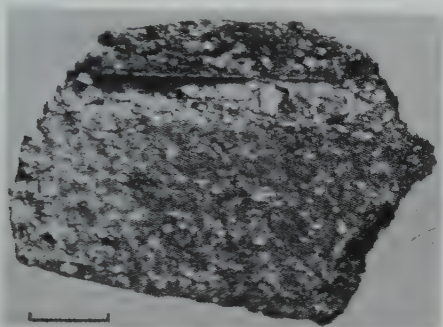


Abb. 16. Der Meteorstein von Dyalpur.



Abb. 17. Mikroskopische Struktur des Meteorsteins von Dyalpur. Olivin und monokliner Pyroxen und kohlige Substanz.  $d = 2$  mm.

kilitische abgerundete Körner von Olivin (Abb. 15) und einzelne, irreguläre Körner von saurem, durch einen isotropen Stoff ersetzttem Plagioklas (Maskelynit?).

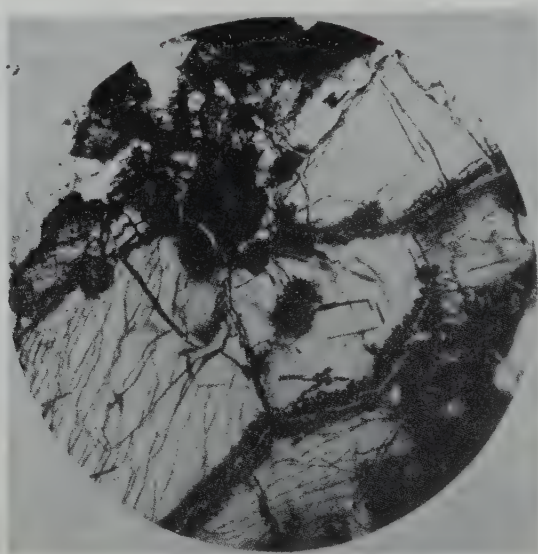


Abb. 18. Mikroskopische Struktur des Meteorsteins von Novo-Urei. Dieselben Mineralien wie in dem Meteorstein von Dyalpur.  $d = 2,9$  mm.

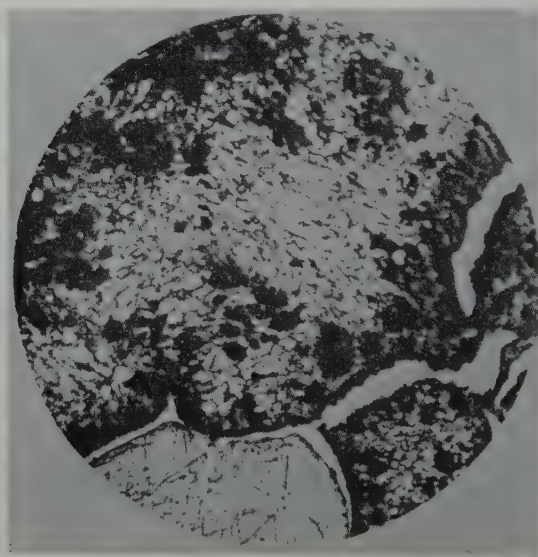


Abb. 19. Mikroskopische Struktur des Meteorsteins von Goalpara. Feinkörniges Aggregat von Olivin.  $d = 2$  mm.



Eine besondere Stelle unter den Achondriten nehmen die kohlenstoffhaltigen Pyroxen-Olivin-Achondrite — Ureilite — ein. Ihr Fallen, sowie das Fallen der kohlenstoffhaltigen Chondrite, ist von starken Lichterschei-

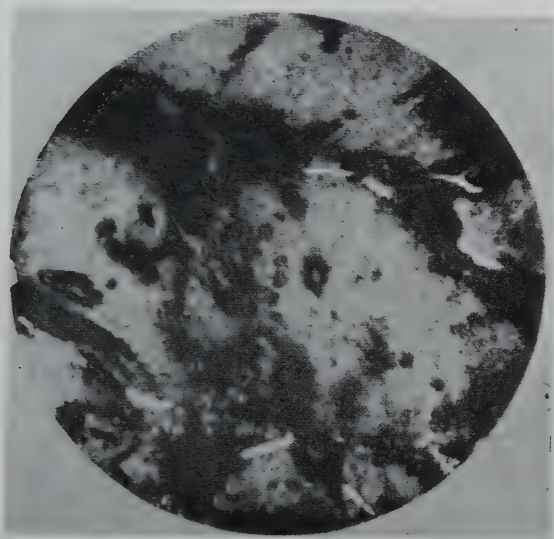


Abb. 20. Der Meteorstein von Dyalpur. Die Form des Ni-Eisens. Ref. Licht.  
 $d = 2$  mm.

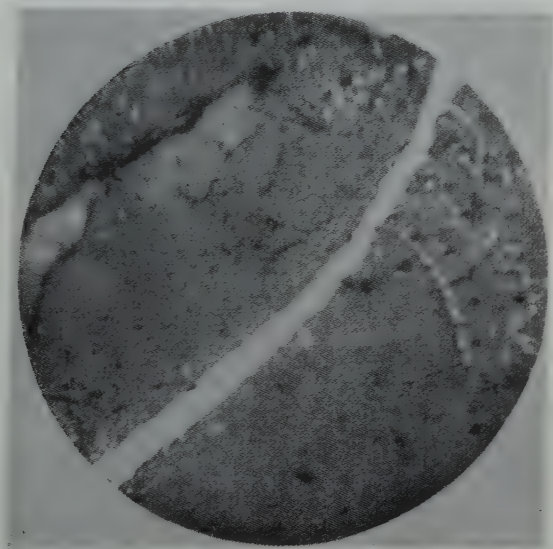


Abb. 21. Der Meteorit von Novo-Urei. Die Form des Ni-Eisens. Ref. Licht.  
 $d = 0,3$  mm.

nungen begleitet. Es sind drei derartige Meteorite bekannt. In zweien von ihnen wurde Diamant entdeckt. Exemplare dieser drei Meteoriten gibt es in der Sammlung. Makroskopisch sind es fast schwarze Aggregate mit charakteristischen länglichen kleinen Höhlen (Abb. 16). Unter dem Mikroskop (Abb. 17, 18, 19) unterscheiden sie sich ihrer Zusammensetzung und allgemeinen Struktur nach nicht. Sie bestehen aus Olivin, monoklinem Pyroxen, einer kohlenstoffhaltigen Substanz und aus nickelhaltigem Eisen (ungefähr 6% Ni) in Form schmaler Streifen zwischen den Silikatkörnern (Abb. 20, 21, 22). Im Meteorit Goalpara sind die großen Olivinkörner, wie aus den Umrissen zu sehen ist, durch Aggregate kleiner Körner ersetzt (Abb. 19).

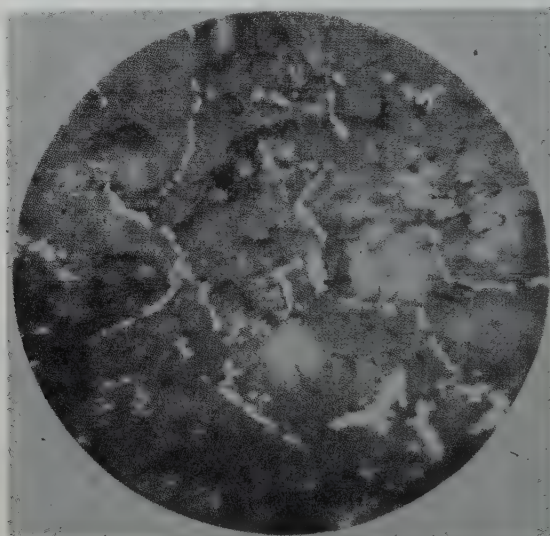


Abb. 22. Der Meteorstein von Goalpara. Die Form des Ni-Eisens. Ref. Licht.  
d = 0,3 mm.

### Feldspathaltige Achondrite

Den Grundtypus der zweiten großen Gruppe der Achondrite, zu deren Hauptmineralen die kalkhaltigen Plagioklase gehören und welche auf der Erde der Gabbro-Basaltgruppe entsprechen, stellen die Eukrite dar. Ihre Hauptkomponenten, basischer Plagioklas und monokliner Pyroxen, schwanken ihrem Gehalt und ihrer Zusammensetzung nach. Als Beimengung kommen vor: Troilit (Nickeleisen), Chromit und Ilmenit (Abb. 23, 24, 25). Die Eukrite, in welchen Plagioklas durch Maskelynit ersetzt ist, sind als Shergottite bekannt. Sie sind das Grundmaterial der Meteoriten mit brüchiger und kleinbrüchiger Struktur, die zum Typus der Howardite zusammengefaßt werden. Die Eukrite, die eine Reihe von Abarten bilden, sind oft kataklastisch

ausgebildet. Oft bilden derartige kataklastische Eukrite (monomiktische Breccien nach der Terminologie von Wahl) das Grundmaterial

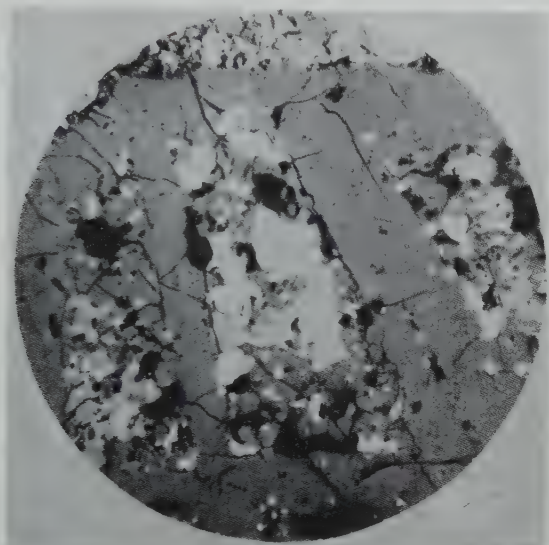


Abb. 23. Der Meteorstein von Stannern. Mikroskopische Struktur. Die Körner von Troilit (weiß) zwischen Leisten von Bytownit. R. L.  $d = 0,4$  mm

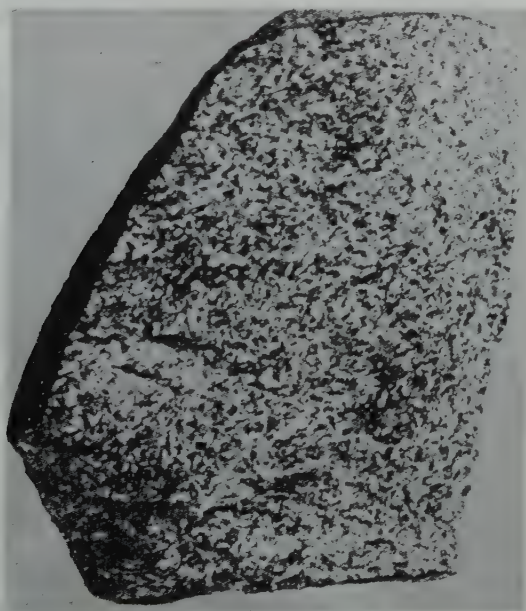


Abb. 24. Der Meteorstein von Chervony Kut. Die optische Struktur in der Bruchfläche.

der kleinbrüchigen Abarten (Abb. 26), welche ihrer Struktur nach, wie gezeigt wurde, wahrscheinlich Tuffe von eukritischer Zusammensetzung darstellen und die zum Typus der Howardite zusammengefaßt werden.

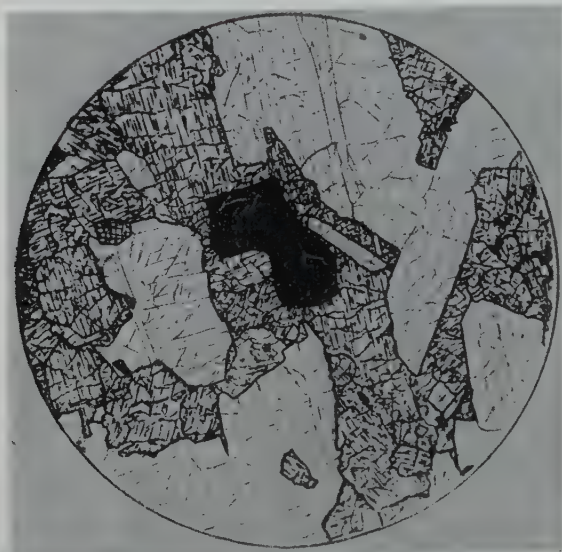


Abb. 25. Meteorstein von Chervony Kut. Die mikroskopische Struktur.  $d = 3,5$  mm.

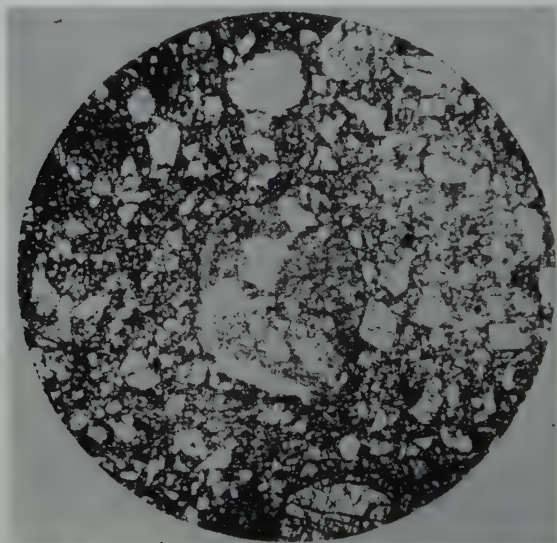


Abb. 26. Howardit von Zmeny. Klastische Struktur.  $d = 3,5$  mm.



## Das Vektordiagramm der chemischen Zusammensetzungen der Achondrite

Es wurden die chemischen Analysen der betrachteten Meteoritentypen zusammengestellt und verglichen. Auf Grund physiographischer Ergebnisse stellen sie Kristallisationsprodukte von Silikatschmelzen oder Aggregate ihrer Bruchstücke dar. Man kann daher zur Vergleichung ihrer chemischen Zusammensetzung sich der petrochemischen Methode bedienen, welche bei der Vergleichung der chemischen Zusammensetzung der Eruptivgesteine weite Verbreitung findet.

Die Zusammenstellung der chemischen Analysen und die Konstruktion eines Diagramms der chemischen Zusammensetzungen (siehe Tabelle und Abb. 27) wurden nach der Methode von A. N. Sawarizki (1941, 1950) ausgeführt, welche gestattet, die Besonderheiten der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Typen der Gesteine anschaulich darzustellen und zu vergleichen.

In der angewandten Methode wie auch in einer Reihe anderer Vergleichsmethoden, die in der Petrographie Anwendung finden, werden die Hauptelemente in Betracht gezogen, die gewöhnlich bei der chemischen Analyse der silikatischen Eruptivgesteine in Form von Oxyden:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  bestimmt werden. Ihre gegenseitigen Beziehungen werden durch eine Reihe von Beziehungen der entsprechenden Atome ersetzt, die man in Gruppen auf solche Weise vereinigt, welche die bekannten wichtigsten Besonderheiten der Eruptivgesteine zu charakterisieren gestattet, d. h. die Beziehung zwischen farbigen (femischen) und farblosen (salischen) Mineralen (Silikate und Alumosilikate), den Grad der Sättigung des Gesteins mit Kieselsäure, die Beziehung zwischen den alkalischen Alumosilikaten und Kalk-Alumosilikaten und Besonderheiten der alkalischen Alumosilikate und Silikate. Diese Kennzeichen werden durch vier Grundparameter, Zahlencharakteristiken  $a$ ,  $c$  oder  $\bar{c}$ ,  $b$  und  $s$  dargestellt, welche die relative Anzahl der Atome in den Alumosilikaten der Alkalien ( $a$ ) und des Kalziums ( $c$ ) kennzeichnen. Die relative Anzahl für alle übrigen metallischen Atome außer Silizium, welche ein Gitter, entsprechend den einfachen Silikaten, aufweisen, ist  $b$  und für die Siliziumatome  $s$ . Durch ergänzende Zahlencharakteristiken wird das Verhältnis  $\text{FeO}$  ( $f'$ ),  $\text{MgO}$  ( $m'$ ) und  $\text{CaO}$  ( $c'$ ) oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $a'$ ) in den farbigen Mineralen und  $\text{Na/K}$  in den farblosen Mineralen ( $n$ ) gekennzeichnet.

Diese sechs Beziehungen der chemischen Zusammensetzung können durch einen räumlichen Vektor (in einem rechtwinkligen Tetraeder) dargestellt werden. Auf einem Diagramm werden sie durch zwei Vektoren dargestellt, welche die Projektionen dieses Vektors auf zwei in eine Ebene umgeschlagene Tetraederflächen bilden. Die Lage der Anfangspunkte der Vektoren wird durch die vier charakteristischen

Tab. 1. Zahlencharakteristiken

Nummer oder Be- zeichnung auf dem Diagramm	Name des Meteoriten	Ty- pus	Grund- charakteristiken					Ergänzende Charakteristiken					Autor und Jahr <sup>1)</sup>
			a	c	b	s	a'	f'	m'	c'	n		
1	Chassigny . . . . .	Cha	0,8	0	66,2	33,0		33,0	67,0				Damour 1862
2	Bandong . . . . .	Am	5,2	0,6	51,9	42,3		37,9	59,5	2,6	79		Vlaanderen 1872 (Daubrée)
3	Jelica . . . . .	Am	0,2	0,8	58,0	41,0		32,0	67,5	0,5			Losanitsch 1892
4	Maniboom . . . . .	Am	1,0	0,5	58,6	40,1		28,5	69,0	2,5	80		Poullon 1888
5	Vavilovka . . . . .	Am	2,0	1,6	56,0	40,4		28,5	68,0	3,5	90		Melikov 1893
6	Ellemet . . . . .	Ro	0	0	50,7	49,3		28,5	69,6				Schoorl 1927 (Nieuwenkamp)
7	Roda . . . . .	Ro	1,0	1,1	50,1	47,8		23,6	75,6	0,8	66		Raoult 1925 (Lacroix)
8	Nakla . . . . .	Na	0,83	0,59	50,2	48,5		34,1	35,0	30,9	86		Prior 1912
9	Bishopville . . . . .	Chl	2,0	0,2	47,0	50,8		3,0	96,0		95		Whitfield 1916 (Merrill)
10	Norton County . . . . .	Chl	0,2	1,0	53,4	45,4	7,9	0,6	91,5		80		Wilk 1956
11	Peña Blanca Spr. . . . .	Chl	0	0	50,8	49,2		2,8	95,4	1,8			Gonyer 1947 (Lonsdale)
12	Shallowater . . . . .	Chl	0,4	0	50,4	49,3		1,0	98,0	1,0	86		Foshag 1939
13	Ibbenbüren . . . . .	Chl	1,1	0	49,0	49,1		27,0	73,0				v. Rath 1872
14	Johnstown . . . . .	Chl	0,6	0,9	51,0	47,5		22,2	74,6	3,2	83		Hovey u. a. 1925
15	Manegaon . . . . .	Chl	0	0	49,5	50,5		32,0	65,0	3,5			Flight 1870 (Maskelyne)
16	Shalka . . . . .	Chl	0,3	0,2	52,0	47,5		24,7	74,0	1,3			Flight (Maskelyne) 1871
17	Tatahouine . . . . .	Chl	0	0,3	49,2	50,5		22,5	76,6	0,9			Raoult (Lacroix) 1932
18	Bustee . . . . .	Bu	1,3	0	51,0	47,7		1,6	74,9	23,5	83		Flight (Maskelyne) 1870

<sup>1)</sup> In Klammern ist der Name des Autors angegeben, welcher in seiner Arbeit die Analysen erwähnt. Eine Korrektur der Alkalien ist nach den neuen Ergebnissen von Edwards und Urey (1955, 1956) nicht eingeführt.

Nummer oder Be- zeichnung auf dem Diagramm	Name des Meteoriten	Ty- pus	Grund- charakteristiken					Ergänzende Charakteristiken				Autor und Jahr <sup>1)</sup>
			a	c	b	s	a'	f'	m'	c'	n	
19	Angra dos Reis . .	An	1,0	4,8	46,0	48,2		16,8	34,0	49,2	50	Ludwig, Tschermak 1887
20	Goulpara . . . . .	U	0	0	61,0	39,0		7,9	91,0		100	Teclu 1870
21	Novy Urei . . . . .	U	0	0,03	62,5	37,5		17,5	80,8	1,7		Erofeev, Latschinov 1888
22	Pavvarninkai (An- dréniskis)	Eu	3,8	4,9	39,0	52,3		38,2	37,8	24,0	66	Koveckis 1930
23	Béréba . . . . .	Eu	0,5	8,0	35,3	56,2		51,5	31,4	16,1	50	Raoult (Lacroix) 1925
24	Binda . . . . .	Eu	0,7	4,6	41,8	52,9		33,0	61,5	5,5		Mingaye, Anderson 1913
25	Cachari . . . . .	Eu	2,2	8,2	34,6	55,0		58,0	33,0	6,0	94	Ducloux 1928
26	Chaves . . . . .	Eu	0,9	3,7	42,3	53,1		33,5	56,5	10,0	72	(Jérémie) 1954
27	Chervony Kut . . .	Eu	3,3	6,7	35,5	54,8		49,0	32,0	19,0	96	Sokolova, Tschirvinsky 1946
28	Jonzac . . . . .	Eu	2,3	6,2	36,5	55,0		47,0	34,0	18,0	88	Raoult (Lacroix) 1925
29	Juvinas . . . . .	Eu	1,1	7,9	34,0	57,0		50,0	34,8	15,2	75	Raoult (Lacroix) 1925
30	Macbini . . . . .	Eu	1,5	6,8	35,2	56,5		43,5	39,6	15,4	98	Walt (Haughton. S., u. Partridge, F.) 1939
31	Moore County . . .	Eu	1,0	10,5	32,5	56,0		44,4	44,4	11,2	86	Henderson 1936
32	Peramih . . . . .	Eu	1,1	6,3	37,5	55,1		51,0	31,4	17,6	75	Ludwig (Berwirth) 1903
33	Serrade Magé . . .	Eu	4,6	17,3	18,6	59,5		40,5	35,0	21,5	93	Giotto, Guimarães, Moraes 1926
34	Sherghotty . . . .	She	3,3	1,9	43,4	51,4		42,5	35,7	21,8	78	Lumpe (Tschermak) 1872
35	Stannern . . . . .	Eu	1,6	5,8	38,0	54,6		50,3	31,8	17,9	62	(Merrill) 1916
36	Frankfort . . . . .	Ho	1,0	4,3	41,7	53,0		27,2	64,5	8,3	75	Brush 1869

<sup>1)</sup> Siehe S. 268.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nummer oder Be- zeichnung auf dem Diagramm	Name des Meteoriten	Ty- pus	Grund- charakteristiken					Ergänzende Charakteristiken				Autor und Jahr <sup>1)</sup>
			a	c	b	s	a'	f'	m'	c'	n	
37	Le Teilcul . . . .	Ho	0,7	6,9	40,0	52,0		38,0	56,3	5,7	60	Sorel (Daubrée) 1879
38	Luotolax . . . . .	Ho	0,7	8,5	36,7	54,1		48,0	39,8	11,2		Arppe 1867
39	Massing . . . . .	Ho	5,8	2,2	35,0	57,0		48,7	38,8	12,5	71	Schwager, Gumbel 1878
40	Pampa del Inferno . .	Ho	1,4	3,0	54,2	41,4	6,9	34,4	58,7		91	Duchoux 1926
41	Pasamonte . . . . .	Ho	0,9	9,3	32,5	57,3		52,1	35,5	11,4	83,5	Foshag 1938
42	Petersburg . . . . .	Ho	1,7	6,4	36,9	55,0		51,6	36,5	11,9		Smith 1861
43	Yurtuk . . . . .	Ho	0,6	5,6	42,5	51,3		32,0	63,0	4,0		Ivanov 1948
44	Zmenj . . . . .	Ho	3,8	3,0	43,5	49,7		29,2	59,3	7,1	87	Melikov 1896
45	Ouhari . . . . .	C	1,8	0,4	57,8	40,0		30,7	65,6	3,0	86,6	(Jérémme) 1952
L	Silikatteil des Mittels der Chondrite mit geringem Eisengeh.											
C	Silikatteil des Mittels der Chondrite . .		2,3	0,4	54,80	42,5		24,5	72,2	3,4	89,0	Urey, Creig 1953
H	Silikatteil des Mittels der Chondrite mit großem Eisengeh. .		2,4	0,5	53,8	43,3		22,0	74,6	3,4	89,0	Urey, Creig 1953
II	Orguell, Silikatteil		2,5	0,5	53,0	44,0		17,8	78,2	3,7	88,0	Urey, Creig 1953
II	Mighei Silikatteil	K	2,4	1,4	58,8	37,7		31,0	57,8	1,2	920	Wilck 1956
III	Felix Silikatteil	K	1,63	0,9	60,9	36,6		35,0	62,6	2,4	94,0	Wilck 1956
		K	1,33	1,17	60,5	37,0		34,5	63,5	2,2	95,0	Wilck 1956

<sup>1)</sup> Siehe S. 268.



Grundzahlen bestimmt, die Länge und Richtung des Vektors auf der Fläche SAB durch die ergänzenden Größen  $f'$ ,  $m'$ ,  $c'$  (oder  $a'$ ), und die Richtung des Vektors von links durch die Größe  $n$ .

Da der Gehalt des Nickels im Eisen ein wesentliches Kennzeichen der Meteoriten darstellt, so wurde in den entsprechenden Fällen ein zusätzlicher Vektor, der das Verhältnis Ni zu Fe darstellt, und nur dort, wo der Platz erlaubte, eingeführt (punktierte Vektor an SBC).

Auf demselben Diagramm (Abb. 27) sind die Zusammensetzungen fast aller bekannten Achondrite, die chemische Zusammensetzung des Silikateils der mittleren Typen der Chondrite, der kohlige Chondrite und einiger Typen von Gesteinen der Erdkruste (Sawarizky 1955) angeführt.

Auf dem Diagramm ist zu sehen, daß die Vektoren ihrer Lage, Länge und Neigung entsprechend auf zwei abgesonderte Gruppen verteilt sind, welche den zwei Gruppen der Achondriten entsprechen.

Ganz unten befinden sich Vektoren, welche dem Chassigny-Meteoriten entsprechen, höher sind die den Ureiliten entsprechenden Vektoren, während oben sich eine Vektorgruppe befindet, welche den Pyroxenachondriten entspricht.

Zwischen diesen Vektorgruppen befinden sich in einiger Entfernung von der S-Achse die verschieden gerichteten Vektoren der chemischen Zusammensetzung der „Amphoterite“ (pp. 2, 3, 4, 5), die sich zu beiden Seiten der in dem Diagramm eingetragenen Vektoren der chemischen Zusammensetzung des Silikateils der Chondriten anordnen.

In der oberen Verdichtung der Vektoren fallen die Vektoren des Meteoriten Bustee und Nakhla auf, welche auf die Anreicherung von Ca in den farbigen Mineralen hinweisen.

Die Abweichung der Anfangspunkte der Reihe der Chladnits (pp. 12, 13) von der S-Achse weist auf das Vorhandensein von Plagioklas hin, welcher manchmal mikroskopisch beobachtet wird.

Die Zwischenstellung zwischen der unteren und der oberen Gruppe wird durch den Angritvektor eingenommen (p. 19), der unter allen Achondritenvektoren die größte Neigung zur Vertikalachse besitzt.

Der Vektor des Norton-County-Meteoriten schließt von unten die Pyroxen-Achondriten ab und es ist vielleicht nicht angezeigt, ihn als einen selbständigen Typus herauszusondern, obwohl er zu den Zusammensetzungen mit einem Überschuß von Tonerde gehört.

Die zweite obere Gruppe der Vektoren weist eine allmähliche Veränderung der Lage der Anfangspunkte der Vektoren auf, wobei im linken Teil des Diagramms zu bemerken ist, daß der Vektor um so weiter von der Achse verläuft, je höher seine Lage ist, d. h. daß der Gehalt an Feldspat-Calcium mit der Vergrößerung des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts ansteigt; auf der rechten Seite ist eine derartige Veränderung geringer, d. h. daß die Vergrößerung des Gehalts an Alkalien in Alumosilikaten geringer ist.

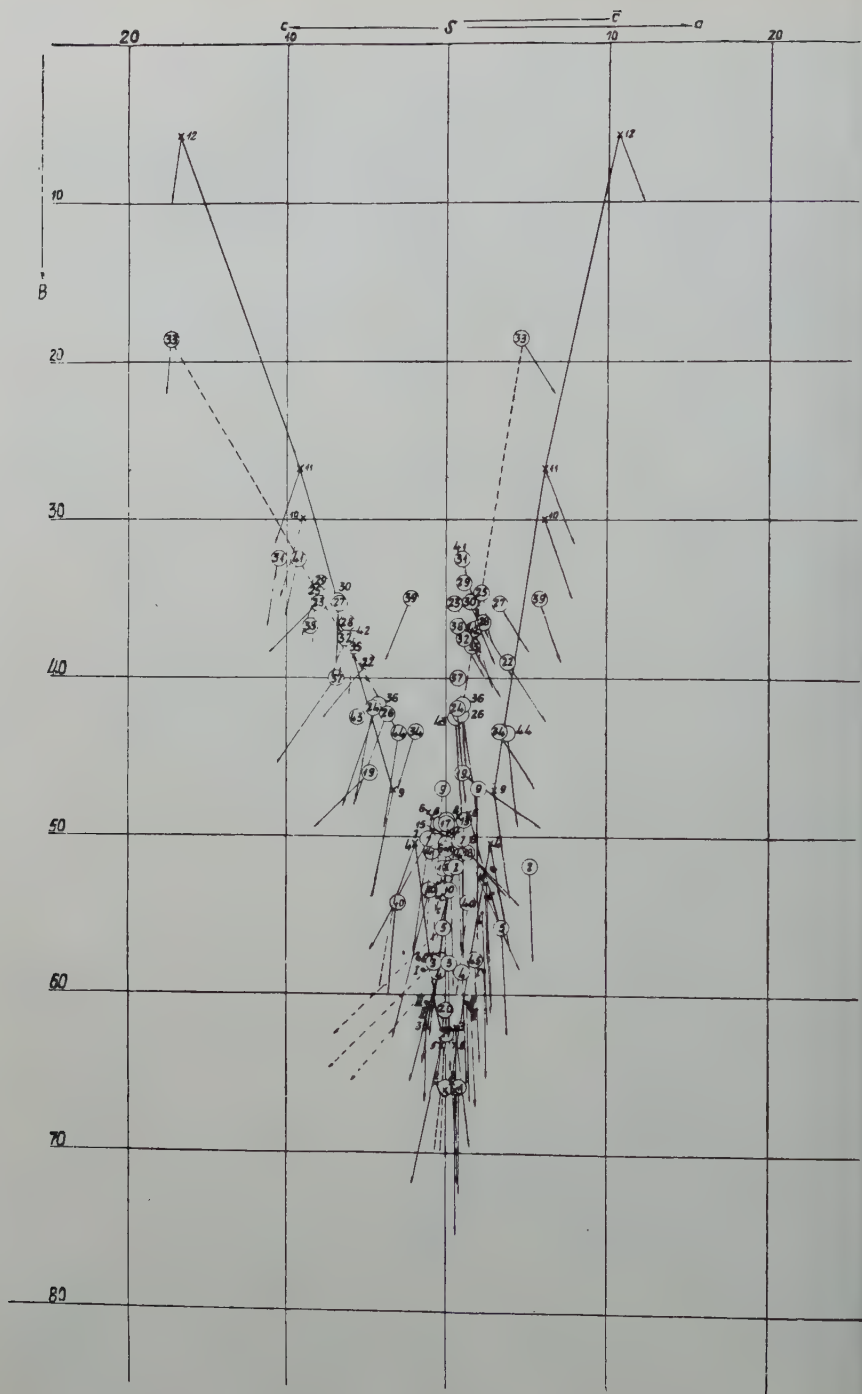


Abb. 27. Vektordiagramm der chemischen Zusammensetzungen der Achondrite (nach der Methode von A. N. Sawarizky).

Zeichenerklärung siehe am Fuß der nächsten Seite

Es fällt die Ähnlichkeit auf zwischen den Meteoriten und den Erdgesteinen (s. Abb. 27). Jeder Typus der Meteoriten entspricht einem Typus der ultra-basischen und basischen Gesteinsarten der Erde.

Die Anordnung der Vektoren der oberen Gruppe entspricht der Anordnung der Vektoren der Gesteine der Gabbro-Basaltgruppe: die Gesteine dieser Gruppe gehen jedoch aus den Grenzen der Meteoritenvektoren heraus und bilden auf der rechten Seite des Diagramms die Begrenzung ihres Gebiets.

Die gesetzmäßige Veränderung der Lage der Vektoren, welche Glieder der Gabbro-Basaltgruppen darstellen, wird durch die Differentiation der Silikatschmelzen erklärt.

Der oberste Vektor entspricht dem Vektor der Eukrite Serra de Magé und man kann ihn als die am meisten leukokrate Abart unter den bekannten Abarten der Eukriten ansehen.

Das vorggeführte Vektordiagramm erwies sich als nützlich bei der Vergleichung der Hauptbestandteile des Silikatteils der Meteoriten und bei der Aufklärung der Beziehungen zwischen den verschiedenen Typen der Achondriten und zur Vergleichung mit den Erdgesteinen.

Die Vergleichung der Meteoriten verschiedener Klassen in bezug auf alle ihre Hauptcharakteristiken, in welche auch das metallische Eisen und Troilit einzuschließen sind, erfordert die Wahl anderer Parameter.

### Literatur

- Anderson, C. A., und Mingay, J. C. H., *Rec. Austral. Mus. Sydney* **10**, 49 (1913).  
 Arrpe, A. E., *Acta Soc. Sci. Fennicae* **8**, 37 (1867).  
 Beck, C. W., und La Paz, L., *Amer. Min.* **36**, 45 (1951).  
 Berwerth, F., *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. I*, **112**, 739 (1903).  
 Brush, G. J., *Amer. J. Sci.* **48**, N. F. 43 (1869).  
 Dambour, A. A., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **55**, 591 (1862).  
 Daubrée, G. A., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **62**, 200 u. a. (1866).  
 —, und Vladder, C. N., *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **75**, 1676 (1872).  
 —, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **88**, 544 (1879).  
 Ducloux, E. H., *Rev. fac. cienc. quim. Univ. nac. La Plata* **4**, 13 (1926).  
 —, *Rev. fac. cienc. quim. Univ. nac. La Plata* **5**, 111 (1928).  
 Erofeev, M., und Latschinov, P., *Verh. Russ. Mir. Gesellsch.* **24**, 550 (1888).

### Zeichenerklärung von Abb. 27

○ = chemische Zusammensetzung der Achondrite: ● = die mittlere chemische Zusammensetzung des Silikatteils der Chondrite: ▲ = chemische Zusammensetzung des Silikatteils der kohlgigen Chondrite (s. Tabelle).

× = chemische Zusammensetzung der Erdgesteine: 1 Dunit aus einer Tiefe von 500 m; 2 Hortonolithischer Dunit aus Transval; 3 Meimetschit; 4 Wehrilit (Mittelwert); 5 Harzburgit (Sachsonit) (Mittelwert); 6 Websterit (Mittelwert); 7 Diopsidit; 8 Bronzilit; 9 Ozeanit (Mittelwert); 10 Olivin-Gabbro; 11 Basalt (Mittelwert); 12 Anorosit (Mittelwert).

- Foshag, W. F., Amer. J. Sci., 5. Ser. **35**, Nr. 209 (1938).  
 —, Amer. Min. **24**, 185 (1939).  
 Foulton, H. B., Ann. naturhist. Hofmus. Wien **3**, Nr. 2, H. 2 (1888).  
 Gumbel, C. W., Sitz.ber. Akad. Wiss. München, Math.-naturw. Kl., **8**, 14 (1878).  
 Houghton, S. H., und Partridge, F. C., Trans. Geol. Soc. S.-A fr. **41**, 205 (1938).  
 Henderson, E. P., und Davis, H. T., Amer. Min. **21**, 215 (1936).  
 Hovey, E. O., Merrill, G. P., und Shannon, E. V., Amer. Mus. Novitates, Nr. 203 (1925).  
 Ivanov, L. L., Meteoritica **2** (1948).  
 Jèrèmine, E., Geoch. Cosmochim. Acta **2**, Nr. 4 (1952).  
 —, Bol. Soc. geol. Portugal **11**, Nr. 2/3 (1954).  
 Koveckis, M., Lietuvos Univ. Mat. Gamtos Fac. Darbai **5**, 131 (1930).  
 Lacroix, A., Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **180**, 89 (1925).  
 —, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **181**, 745 (1925).  
 —, Bull. Soc. franç. min. **55**, 101 (1932).  
 Lonsdale, J. T., Amer. Min. **32**, 354 (1947).  
 Losanitsch, S. M., Ber. dtsch. chem. Gesellsch. **25**, 876 (1892).  
 Maskelyne, S. N., Phil. Trans. R. Soc. London **160**, 121 (1870).  
 —, Phil. Trans. R. Soc. London **161**, 366 (1871).  
 Melikov, P., Zschr. russ. phys.-chem. Gesellsch., Abt. I, **25**, Nr. 3 (1893).  
 —, Zschr. russ. phys.-chem. Gesellsch., Abt. I, **28**, Nr. 3 (1896).  
 Merrill, G. P., Mem. nat. Acad. Sci. Washington **14**, Mem. I (1916) (herausgegeben 1925).  
 Moraes, J., und Guimaraes, D., Bol. Inst. bras. Sci. **2**, Nr. 1 (1926).  
 Nieuwenkamp, W., Versl. Afdeel. Nat. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **36**, 625 (1927).  
 Prior, G. T., Min. Mag. **16**, 274 (1912).  
 —, Min. Mag. **19**, 51 (1920).  
 —, und Hey, M. H., Catalogue of meteorites. London 1953.  
 Rath v., G., Ann. Phys. u. Chem. (Poggendorf) **146**, 463 (1872).  
 Rose, G., Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten. Berlin 1863.  
 Sawarizky, A. N., Die Berechnung der chemischen Analyse der Eruptivgesteine . . . Moskau 1941.  
 —, Einführung in die Petrochemie der Eruptivgesteine. Moskau 1950 und Berlin 1954.  
 —, und Kwascha, L. G., Die Meteoriten der UdSSR. Moskau 1952.  
 —, Die Eruptivgesteine. Moskau 1955.  
 Smith, J. L., Amer. J. Sci., 2. Ser., **31**, 151 (1861).  
 Teclu, N., Sitz.ber. Akad. Wiss., Math.-naturw. Kl., Abt. II, **62**, 850 (1870).  
 Tschermak, G., Sitz.ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. I, **65**, 122 (1872).  
 —, Sitz.ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. I, **88**, 347 (1883).  
 —, und Ludwig, E., Tscherm. Min. Petr. Min., N. F. **8**, H. 5 (1887).  
 Tschirvinsky, P. N., und Sokolova, A. I., Meteoritica **3** (1946).  
 Urey, H. C., und Creig, H., Geochem. Cosmochim. Acta **4**, Nr. 1/2 (1953).  
 Wahl, W., Geochem. Cosmochim. Acta **2**, Nr. 2 (1952).  
 Wiik, B. H., Geochem. Cosmochim. Acta **9**, Nr. 5/6 (1956).

Anschrift der Verfasserin: L. G. Kwascha, Moskau 127, Meteoritenkomitee der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Osipenko 52.



# Über den Gehalt an inerten Gasen in dem Eisenmeteoriten Sichote-Alin<sup>1)</sup>

Von A. P. Vinogradov, I. K. Sadoroshny und K. P. Florenski, Moskau

Mit 4 Abbildungen im Text

In den Arbeiten von einer Anzahl von Verfassern (1) ist gezeigt worden, daß die Eisen- und Steinmeteorite bedeutende Mengen von inerten Gasen enthalten, welche sich als Folge der Kernwechselwirkung von kosmischen Teilchen mit der Meteoritensubstanz ansammeln. In diesen Prozessen entsteht ein breites Spektrum von Massen mit geringeren Atomgewichten als die Ausgangssubstanz, welche infolge einer Kernverdampfung entstehen, wie im Fall von T,  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$ , oder als Restkerne infolge einer tiefgehenden Abspaltung, wie im Fall der Neon- und Argonbildung.

Wir haben den Gehalt und die Isotopenzusammensetzung der inerten Gase untersucht, welche sich aus drei individuellen Meteoriten des Meteoreisenregens von Sichote-Alin ausgeschieden haben, welcher am 12. Februar 1947 in einer großen Anzahl von individuellen Meteoriten und ihrer Bruchstücke gefallen ist.

Wir beabsichtigen auf Grund eines Studiums des Gehaltes und der Verteilung von Helium-, Neon- und Argonisotopen in verschiedenen Stücken ihre Lage im Ausgangsmeteoriten vor seinem Eintritt in die Atmosphäre zu bestimmen und seine ursprüngliche Masse und sein Alter einzuschätzen. W. G. Fesenkow hat als Ergebnis seiner Untersuchungen festgestellt, daß seine ursprüngliche Masse etwa 1000 Tonnen ausmacht und daß die Geschwindigkeit, mit welcher er in die Atmosphäre hereinflog, etwa 14,5 km/sek betrug. Nach Verlust eines beträchtlichen Teiles seiner Masse zerfiel er in eine große Anzahl von Bruchstücken in einer Höhe von einigen Kilometern über der Erdoberfläche. Es wurden 23 Tonnen von individuellen Meteoriten und Bruchstücken gesammelt. Das Gewicht der gesamten auf die Erde herabgefallenen Meteoritensubstanz wird auf 70 Tonnen geschätzt.

Wir haben drei individuelle Meteoriten mit gleichem äußeren Relief gewählt (Abb. 1, 2, 3). Sie waren allseitig von einer dünnen Schmelzrinde mit scharf ausgeprägtem Rhemaglyptenrelief bedeckt. Ein verhältnismäßig flacher Teil der Oberfläche eines jeden Meteoriten war mit

<sup>1)</sup> Vortrag vorgelesen auf der Internationalen Tagung für interplanetare Materie in Jena vom 8. bis 12. Oktober 1957.

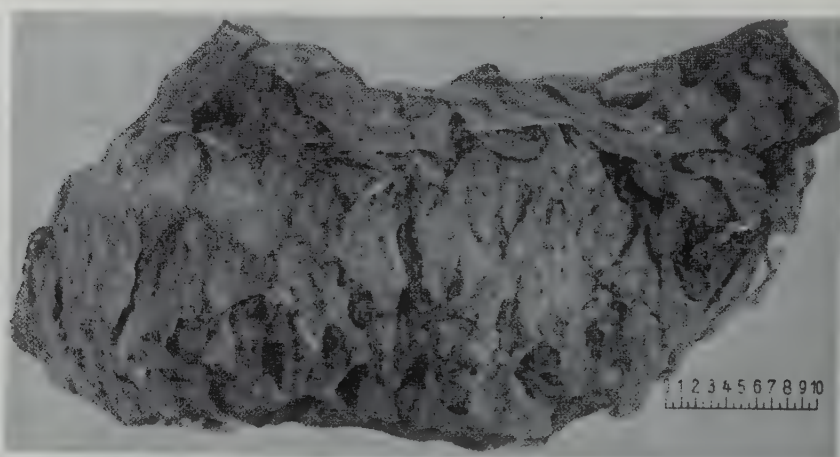


Abb. 1. Individueller Meteorit 2093.

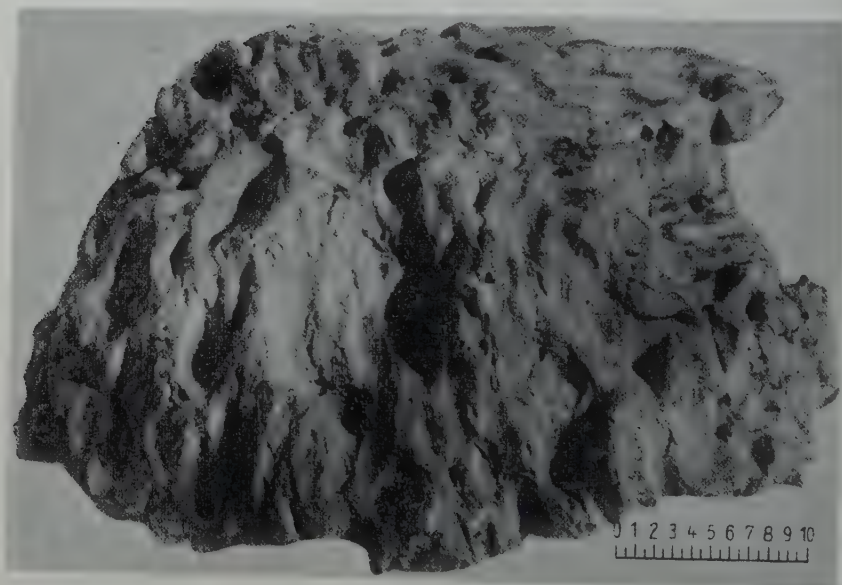


Abb. 2. Individueller Meteorit 2018.

Rhegmaglypten von großem Ausmaß (5—10 cm im Durchmesser) bedeckt. Die übrigen Seiten bildeten einen flachen Kegel und hatten ein Rhegmaglyptenrelief, dessen Ausmaß nicht 2—4 cm überstieg. Nach E. L. Krinows Meinung ist die Größe der Rhegmaglypten eines Meteoriten eine Funktion seiner Abmessungen (3). Es war die Vermutung geäußert worden, daß die Seite mit den großen Rhegmag-

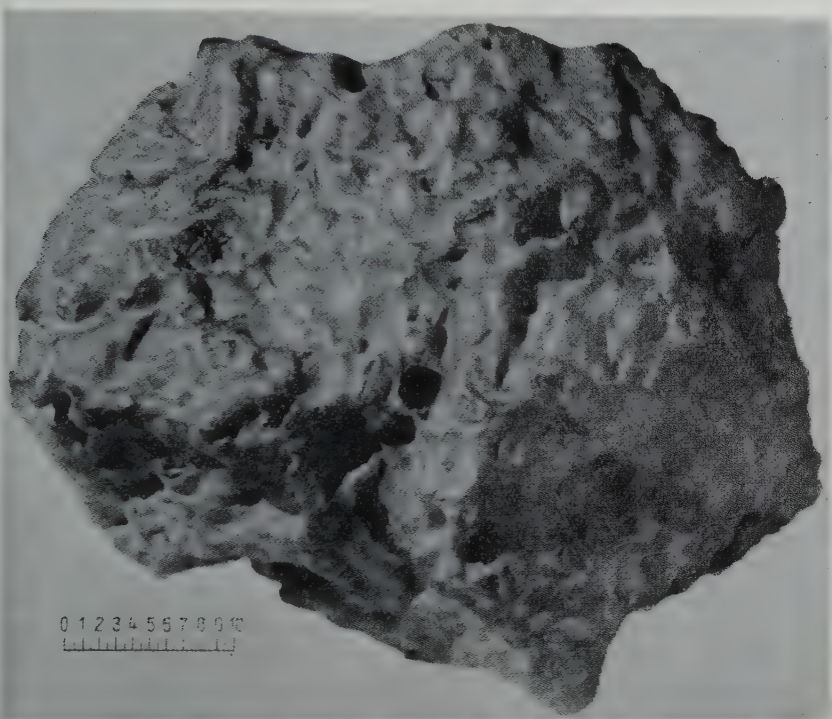


Abb. 3. Individueller Meteorit 2108.

lypten die Oberfläche des ursprünglichen Meteoriten im Moment seiner Zerstückelung in der Atmosphäre war, die kleinen Rhegmaglypten jedoch sekundär sind und sich nach seiner Zerstückelung bei ihrem nachfolgenden orientierten Fluge durch die unteren Schichten der Atmosphäre gebildet haben, wobei die großen Rhegmaglypten nicht verändert wurden. Die ausgewählten individuellen Meteoriten hatten folgende maximale Größe und Gewicht.

Nr. 2093	—	57×54×29 cm	Gewicht 264,1 kg
Nr. 2018	—	51×46×23 cm	Gewicht 186,2 kg
Nr. 2108	—	48×37×30 cm	Gewicht 164,1 kg

#### U n t e r s u c h u n g s m e t h o d i k

Die Proben wurden zwecks Gasabscheidung in der Form von Spänchen aus Tiefen von 0—2 cm und 2—4 cm von entgegengesetzten Seiten eines jeden Meteoriten genommen. Proben wurden auch aus voneinander 20—30 cm abstehenden Punkten auf der Oberfläche genommen. Die Abscheidung der Gase aus der Probe wurde durch Erhitzung in einem Hochfrequenzinduktionsofen und ihre Reinigung



durch chemische Absorption der beigemischten Gase in Kalzium- und Kupferoxydöfen ausgeführt. Die in den Seitenarm des Vakuumofens eingeführte Probe wurde portionsweise in einen vorher entgasten Graphittiegel eingeschüttet, in welchem sie auf eine die Schmelztemperatur des Eisens übertreffende Temperatur erhitzt und im Laufe von einer Stunde nach dem Einschütten der letzten Portion bei dieser Temperatur gehalten wurden. Die sich ausscheidenden Gase gingen durch das Quecksilberventil in den Ofen mit CuO und darauf in den Ofen mit metallischem Kalzium. Nach Reinigung wurden Argon und die Reste anderer Gase durch aktivierte, bis zu einer Temperatur von  $-185^{\circ}\text{C}$  gekühlte Kohle absorbiert. Helium und Neon wurden gemeinsam mit einem Kompressionsmanometer gemessen. Die Gasreinheit wurde mit einem Spektroskop geprüft. Nach der Abmessung wurden diese Gase durch den Gefrierquecksilberverschluß (4) in eine Ampulle überführt und zwecks Übergabe in den Massenspektrometer abgeschmolzen. Das übriggebliebene Argon wurde durch wiederholtes Durchtreiben durch einen Kalziumofen gereinigt und darauf abgeschmolzen. Die Fehler bei der Messung des Gasvolumens machten bei großen Mengen 3 bis 5%, bei geringen Mengen (Probestück 2108) 20—25% aus.

Die Isotopenanalyse der ausgeschiedenen Gase und die quantitativen Argon- und Neommessungen wurden mit einem auf hohe Empfindlichkeit eingestellten Massenspektrometer MS-2 durchgeführt. Operationen mit solchen geringen Gasmengen sind schwierig wegen der Untergrundlinien, welche in diesen Gebieten der Massen vorhanden sind und außerdem wegen möglicher Beimischungen von Kohlenwasserstoffen in den Gasproben, namentlich in dem Fall von Argon.

Das System für den Gaseinlaß in den Massenspektrometer war in der Form von einem Ganzblock aus nichtrostendem Stahl hergestellt, in welchem metallische Verschlußventile befestigt waren. Der Gaseinlaß kam durch eine gleichmäßige Regulierung des Nadelventils zustande. Die Verbindung des Einlaßsystems mit den Pumpen, der Kühlfälle und dem Massenspektrometer war durch Glasröhren und durch Kovar-Übergänge ermöglicht. Hähne und Schlitze mit Vakuumfettung und Quecksilberverschlüssen fehlten im System. Es konnte dauernd bis  $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$  durchgeheizt und verhältnismäßig leicht entgast werden. Zwecks Aufschluß und Entfernung der Kohlenwasserstoffverunreinigungen in den Argonproben wurden im System ein Ofen mit einem Bariumabsorber und eine durch flüssigen Stickstoff gekühlte Kühlfalle montiert. Die Gasproben wurden endgültig von beigemischten Gasen und Kohlenwasserstoffen in dem Einlaßsystem, unmittelbar vor ihrem Einlaß in den Massenspektrometer zwecks Analyse gereinigt.

Zur Beseitigung des Einflusses des Kohlenwasserstoffuntergrundes, der besonders hartnäckig in den Bereichen der Massen 36 und 38 war, wurde die Kammer des Massenspektrometers und das Einlaßsystem



dauernd erhitzt und ausgepumpt. Die Entgasung wurde so lange durchgeführt, bis der eigentliche Untergrund des Massenspektrometers sich praktisch nicht mehr im Laufe von einer Stunde und darüber veränderte und die Einschaltung des Einlaßsystems nicht mehr die Größe des Untergrundes beeinflusste. Der Restuntergrund des Massenspektrometers entsprach bei diesen Massen  $10^{-8} \text{ cm}^3$  des Gases. Die Ausmaße der zu messenden Proben machten  $10^{-5}$ – $10^{-6} \text{ cm}^3$  aus. Der Untergrund in dem Gebiet der Massen von  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  fehlte stets. Der mögliche Untergrund von den Wasserstofflinien  $\text{HD}^+$  und  $\text{HHH}^+$  wurde durch die Messung der Intensität des Ionenstromes von  $\text{H}_2^+$  kontrolliert, welche bedeutend niedriger als der Grenzwert war, bei dessen Beginn die Untergrundlinie von  $\text{HHH}^+$  entsteht.

In dem Gebiet der Neonmassen 21 und 22 fehlte der Untergrund. Im Bereiche der Masse 20 war ein in der Zeit beständiger Untergrund vorhanden, der Größe nach geringer als  $10^{-8} \text{ cm}^3$  des Gases.

Die quantitativen Messungen wurden nach dem Isotopenverdünnungsverfahren mit dem Massenspektrometer ausgeführt. Luftargon und 30 mal nach dem Isotop  $\text{A}^{36}$  angereichertes Argon wurden als Etalons angewandt. Die Neonmenge wurde nach der Methode der Intensitätsvergleichen der Probe und des Etalongases gemessen, zu welchem Zweck zuerst die Intensität von  $\text{Ne}^{20}$  der Probe und darauf die Intensität des Etalons gemessen wurden.

Die Meßfehler der Isotopenbestimmungen von großen Heliummengen machten  $\pm 1\%$  aus und von geringen Helium- und Argonmengen  $\pm 2$ – $3\%$ ; im Fall von Neon betrugen sie etwa  $7\%$ . Der Argongehalt ist mit Fehlern von  $\pm 5\%$  und der Neongehalt mit Fehlern von  $\pm 12\%$  bestimmt worden.

Um diskriminierende Fehler der massenspektralen Messungen auszuschließen, wurden während der Messung noch Kontrollmessungen von He-, Ne- und A-Proben mit bekannter Isotopenzusammensetzung durchgeführt.

## Meßergebnisse und Erwägungen

In der Tabelle sind Resultate von Messungen des Gehaltes und der Isotopenzusammensetzung von Helium, Neon und Argon angeführt, welche aus drei individuellen Meteoriten abgeschieden worden waren. Eine Tendenz zu proportionaler Verminderung des Gehaltes von allen Gasen beim Übergange von einem Meteoriten zum anderen wird sichtlich beobachtet. Der an Helium reichste Meteorit 2093 enthält auch maximale Argon- und Neonmengen. Ebenso monoton ist auch die Veränderung der Isotopenbeziehung von  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ . Diese Resultate bestätigen die Vermutung, daß gleichzeitig mit dem Helium als Folge von Kernreaktionen unter der Wirkung von kosmischen Strahlen eine proportionale Argon- und Neonaufspeicherung vor sich geht.

Die Argonproben enthielten stets eine gewisse Menge von beigemischem Luftargon, welches im Prozeß der Abscheidung und Reinigung des Argons aus der Probe in den Apparat gerät. Korrekturen auf die Verunreinigung durch Luftargon wurden auf Grund der Annahme durchgeführt, daß  $^{40}\text{A}$  als Folge von Kernreaktionen sich in denselben Mengen bildet wie auch  $^{36}\text{A}$ , jedoch für das radiogene  $^{40}\text{A}$ , welches sich auf Kosten der Umwandlung von  $^{40}\text{K}$  in  $^{40}\text{A}$  aufgespeichert hat, sind die Mengen gering, wegen des geringfügigen, weniger als  $10^{-4}$  g/g Meteoreisen betragenden Kaliumgehaltes in Eisenmeteoriten. Man kann praktisch annehmen, daß das gesamte  $^{40}\text{A}$  aus der Luft stammt. Das auf Luftargonverunreinigung korrigierte Verhältnis  $^{38}\text{A}/^{36}\text{A}$  betrug 1.60 für die Probe 2093. Dieses Verhältnis verminderte sich für die anderen Meteoriten gleichzeitig mit der Verminderung ihres Argongehaltes.

Das Verhältnis  $\text{He}/\text{A}$  (oder  $^3\text{He}/^{38}\text{A}$ ) blieb nicht beständig, sondern nahm monoton je nach Verminderung des Gesamtgehaltes von Helium und Argon zu, sowohl innerhalb eines Meteoriten wie auch beim Übergange von einem Meteoriten zum anderen. Möglicherweise läßt sich die schnellere Verringerung des Argongehaltes im Vergleich zum Heliumgehalt durch die Verminderung der Anregungsenergie der Eisenkerne in dem Maße des Eindringens von kosmischen Teilchen in das Innere des Meteoriten erklären.

Der Neongehalt wurde nur für den Meteoriten 2093 gemessen, in den beiden anderen war er gering und es gelang nicht, ihn zu messen.

Das Verhältnis der Häufigkeit der Neonisotopen erwies sich als der Einheit nahe, d. h. sie bilden sich ungefähr in gleichen Mengen. Das Verhältnis  $^{38}\text{A}/^{20}\text{Ne}$  beträgt etwa 5:1, was die in der Arbeit von P. Reasbeck u. K. I. Mayne (5) erhaltenen Resultate bestätigt und dem Wert 4:1 nahe kommt, der als Ergebnis von Reaktionen tiefgehender Abspaltung erhalten wurde (1,7).

Die erhaltenen Resultate gestatten eine Reihe von Schlüssen zu ziehen.

a) Die Vorstellung von einem Zusammenhang zwischen der Meteoritenabmessung und dem Charakter der Rhegmaglypten auf seiner Oberfläche wird bestätigt. Bei zwei von den untersuchten Meteoriten, 2093 und 2108, wurde eine Verminderung des Helium- und Argongehaltes, ebenso wie auch eine Veränderung des Isotopenverhältnisses von  $^3\text{He}/^4\text{He}$  im Maße der Entfernung von der Oberfläche mit großen Rhegmaglypten zur entgegengesetzten Seite deutlich wahrgenommen. Man kann annehmen, daß die Oberflächen mit großen Rhegmaglypten Oberflächen eines großen Meteoriten im Moment seiner Zertrümmerung in der Atmosphäre waren. Obwohl beim dritten Meteoriten, 2108, solche Veränderungen nicht ersichtlich sind, kann man doch nach dem Charakter der Rhegmaglypten annehmen, daß eine von seinen Ober-

Nr. der Meteoriten	Tiefe der Probenahme in cm	Gehalt von He in $10^{-6}$ cm <sup>3</sup> /g		$\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}$	Gehalt von A in $10^{-8}$ cm <sup>3</sup> /g		Gemessene Isotopenverhältnisse ${}^{39}\text{Ar} : {}^{39}\text{A} : {}^{40}\text{Ar}$		Korrigiert auf ${}^{40}\text{Ar} = 1$ ${}^{39}\text{Ar} : {}^{39}\text{A}$		Gehalt von Ne in $10^{-8}$ cm <sup>3</sup> /g		Isotopenverhältnisse ${}^{20}\text{Ne} : {}^{21}\text{Ne} : {}^{22}\text{Ne}$		He : A	${}^3\text{He} : {}^{39}\text{Ar}$	He : Ne	${}^3\text{He} : {}^{20}\text{Ne}$	${}^{38}\text{Ar} : {}^{20}\text{Ne}$
2093	2	9,80	2,20	0,284	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56	18	160	91	5,0
	4	10,10	2,0	0,246	18,1	11,1	1:1,5: 14	1:1,58	6,3	2,2	6,3	2,2	1:0,89:0,98	—	68	21	230	127	6,0
	20	7,30	1,40	0,236	10,7	6,6	1:1,5: 23	1:1,60	3,15	1,1	3,15	1,1	1:0,89:0,92	—	79	25	206	117	5,1
	22	7,20	1,40	0,235	9,1	5,6	1:1,4: 56	1:1,60	3,5	1,2	3,5	1,2	1:0,85:0,98	—	—	—	—	—	—
2018	2	2,80	0,50	0,229	2,6	1,5	1:1,1: 91	1:1,54	—	—	—	—	—	—	108	33	—	—	—
	22	2,40	0,45	0,227	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	24	2,30	0,40	0,222	1,9	1,1	1:1,2: 74	1:1,53	—	—	—	—	—	—	121	36	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2108	2	0,80	0,15	0,202	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	28	—	—	—
	4	6,60	0,10	0,205	0,60	0,36	1:0,8:156	1:1,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	18	1,10	0,20	0,208	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	20	0,90	0,20	0,210	0,80	0,50	1:1,0: 89	1:1,46	—	—	—	—	—	—	112	40	—	—	—

flächen ebenfalls einen Teil der Oberfläche eines großen Meteoriten im Moment seiner Zertrümmerung in Bruchstücke bildete.

b) Die in Analogie mit der Arbeit von G. R. Martin (6) durchgeführten Berechnungen der Veränderung des Heliumgehaltes im großen Meteoriten von seiner Oberfläche zum Zentrum hin zeigen, daß der maximale Heliumgehalt in einer Tiefe von 8—20 cm von der ursprünglichen Oberfläche vorhanden sein wird, von der ab er sich schnell verringert. Das Verhältnis des Heliumgehaltes in dieser Tiefe zum Gehalt auf der Oberfläche beträgt 1,2. Die maximale Tiefe, in der es noch möglich ist mit Hilfe von modernen Methoden meßbare Heliummengen zu entdecken, in der Voraussetzung, daß der Meteorit im Laufe von  $5 \times 10^9$  Jahren von kosmischen Strahlen bestrahlt wurde, beträgt etwa 150 cm.

Diese Ergebnisse gestatten uns, die Lage der drei Meteoriten auf einer graphischen Darstellung der Veränderung des Heliumgehaltes mit der Tiefe zu berechnen, und ihre Lage im Ausgangsmeteoriten in bezug auf die ursprüngliche Oberfläche zu bestimmen. Im Probestück 2093 beträgt das Verhältnis des Heliumgehaltes auf den entgegengesetzten Seiten in einer Entfernung von 20 cm 0,7; zu gleicher Zeit sind auf der Oberfläche mit großen Rhegmaglypten keine Veränderungen in seinem Gehalt in den Grenzen von 4 cm wahrgenommen worden, obwohl das Isotopenverhältnis von  $^3\text{He}/^4\text{He}$  vom Werte 0,284 für die Probe aus einer Tiefe von 0—2 cm bis zum Werte 0,246 für die Probe aus einer Tiefe von 2—4 cm eine jähe Veränderung aufweist. Man kann annehmen, daß der Meteorit 2093 sich in einer Tiefe von 8—15 cm von der ursprünglichen Oberfläche des Ausgangsmeteoriten befand, d. h. in einer Tiefe, in der eine maximale Heliumaufspeicherung stattfindet. Diese Schlüsse werden ebenfalls durch den gesamten Argon- und Neongehalt und insbesondere durch ihre Isotopenverhältnisse bestätigt, welche sich den von anderen Verfassern für kleine Meteoriten erhaltenen Werten nähern.

Die zwei anderen Meteoriten enthalten eine geringere Menge von Helium, dessen Gehalt und Isotopenzusammensetzung sich entweder mit der Tiefe schwach verändert, wie im Fall von 2018 oder sich überhaupt nicht verändert, wie im Fall von 2108. Die Tiefe der Lage von der Oberfläche des Meteoriten 2018 kann annähernd als 60—90 cm und des Meteoriten 2108 als etwa 100—150 cm bestimmt werden (Abb. 4). Hieraus folgt, daß der Abbrand des Meteoriten und das Fortgeblasenwerden der auf ihm befindlichen Substanz nicht gleichmäßig von allen Seiten vor sich gingen, d. h. der Meteorit hatte einen nach seiner Lage orientierten Flug. Wenn man annimmt, daß die maximale abgebrannte Schicht des rückwärtigen Teiles 10 cm, und die maximale Schicht vom Apex 100—150 cm (nach der Lage des Stückes 2108) betrug, und daß das Gesamtgewicht des auf die Erde niedergegangenen Meteoriten etwa 100 t ausmacht, kann man die minimale Menge der



abgebrannten Substanz auf eine Größe von etwa 300—400 t abschätzen, und das Gesamtgewicht des ursprünglichen Meteoriten wird folglich etwa 400—500 t betragen. Diese grobe Schätzung weicht offenbar nicht stark von dem tatsächlichen Gewicht des in die Erdatmosphäre hereingeflogenen Meteoriten ab.

c) Schätzen wir nach den Querschnittsangaben der Tritiumbildung im Eisen unter dem Einfluß von Protonen mit einer Energie von 2.05 BeV die Zeit ab, während welcher der Meteorit vom Moment

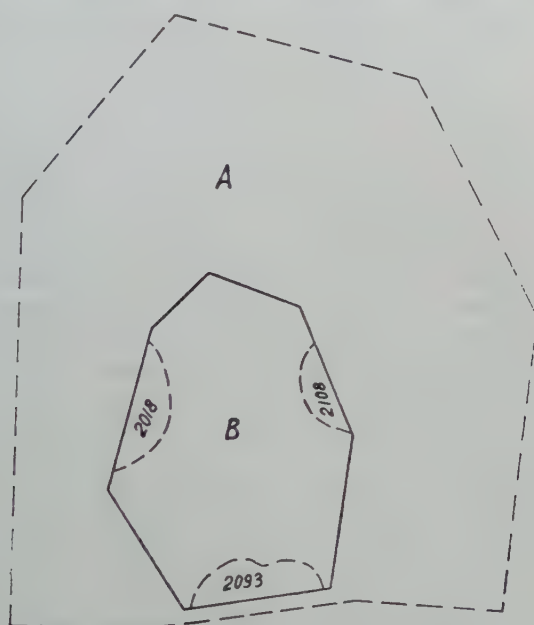


Abb. 4. Die vermutliche Lage der individuellen Meteoriten in dem Ausgangsmeteoriten.

A = ursprüngliches Ausmaß.

B = Ausmaß des Meteoriten im Moment seiner Zerstückelung in der Atmosphäre.

seiner letzten Erstarrung der Bestrahlung von kosmischen Strahlen ausgesetzt war (7). Wenn wir annehmen, daß die Intensität der kosmischen Strahlung sich in der Zeit beständig erhalten hat und dem auf dem Pol gemessenen Werte gleich ist, so bestimmen wir die Geschwindigkeit der Aufspeicherung von  $^3\text{He}$  auf Kosten der Bildung von Tritium, welches mit einer Periode von 12 Jahren in  $^3\text{He}$  und eigentliches  $^3\text{He}$  zerfällt.

Wenn wir annehmen, daß die Länge des freien Durchganges von Wechselwirkungen  $108 \text{ g/cm}^2$  beträgt und der Multiplicity-Koeffizient der Tritiumbildung 0.07 ist und der Strom der primären Strahlung

0,34 des Nuklons/cm<sup>2</sup> sec. Steradian ausmacht, so erhalten wir die Geschwindigkeit der Tritiumbildung auf der Oberfläche des großen Meteoriten zu  $\pi \cdot 0,34 (0,07/108) = 6,9$  Tritonen/g sec. Wenn wir annehmen, daß das Verhältnis von  $^3\text{He}/\text{T} = 0,7$  und der Koeffizient für die Tiefe der maximalen Heliumaufspeicherung 1,2 ist, so erhalten wir die Geschwindigkeit der Aufspeicherung von  $^3\text{He}$ , die  $1,6 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g im Laufe von  $10^9$  Jahren ist. Die gemessene Menge von  $^3\text{He}$  an der Oberfläche des Meteoriten 2093 beträgt  $2,20 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g, was den Alterswert von  $1,4 \cdot 10^9$  Jahren ergibt.

Man kann das Alter des Meteoriten nach der Menge des auf Kosten des Uran- und Thoriumzerfalls aufgespeicherten  $\text{He}^4$  einschätzen. Der Urangehalt beträgt im Meteoriten  $1,9 \times 10^{-8}$  g/g. Sein Thoriumgehalt ist nicht bekannt, von dem Durchschnittsverhältnis  $\text{Th}/\text{U} = 3,8$  kann man seinen Gehalt als  $7,3 \times 10^{-8}$  g/g annehmen. Die Menge des radiogenen  $\text{He}^4$  kann durch Abzug der Menge des kosmogonischen Heliums, welches für zwei Grenzwerte des Verhältnisses  $\text{He}^3/\text{He}^4 : 0,40$  und 0,25 (1) berechnet ist, aus der gesamten Summe des gemessenen Heliums bestimmt werden. Die durch diese Berechnung erhaltene Menge von radiogenem Helium war nicht konstant, sondern änderte sich in weiten Grenzen für die drei untersuchten Meteoriten; im Fall eines minimalen Heliumgehaltes für das Tiefenprobestück 2108 ist ein Alter von  $50 \cdot 10^6$  Jahren erhalten worden, im Falle eines maximalen Heliumgehaltes für das Oberflächenprobestück 2093 ein Alter von  $700 \cdot 10^6$  Jahren.

Der niedrige Wert des nach dieser Methode bestimmten Alters läßt sich zum Teil vielleicht durch die wahrscheinlich zu hoch eingeschätzten Werte des Uran- und Thoriumgehaltes in dem Meteoriten erklären<sup>1)</sup>.

Die oben erwähnten Methoden zur Altersbestimmung können keinen wirklichen Wert für das Alter, d. h. für die Zeit der Bildung der Meteoritensubstanz liefern, sondern weisen nur auf die Zeit hin, welche seit dem Moment seiner letzten Erstarrung verflossen ist.

Es ist den Verfassern eine angenehme Pflicht, E. L. Krinow für das von ihm zur Verfügung gestellte Material und seine wertvollen Ratschläge Dank zu sagen.

### Literaturverzeichnis

1. Dalton, Paneth, Reasbeck, Thomson and Mayne, *Nature* **172** (1953), Nr. 4391, S. 1168.  
Gentner, W., und Zähringer, J., *Geoch. et Cosmoch. Acta* **11**, (1957), S. 60.  
Gerling, E. K., und Lewski, L. K. K., *Geochimia* (1956), Nr. 7.

<sup>1)</sup> Anm. d. Herausgebers bei der Korrektur. Nach G. W. Reed, H. Hamaguchi und A. Turkevich (*Geoch. Acta* **13**, 248, 1958) ist der Urangehalt in Meteoriten  $10^{-12}$ — $10^{-10}$  g/g, also 10 bis 1000 mal niedriger als früher in der Literatur angegeben.

2. Fesenkow, W. G., Meteoritika (1949—1953).
3. Krinow, E. L., Grundlagen der Meteoritik, 1955. Chem. d. Erde **18** (1956), Nr. 1/2.
4. Florenski, K. P., Apparate und Technik des Experiments. (Im Druck.)
5. Reasbeck, P., and Mayne, K. I., Nature **176** (1955), Nr. 4485, S. 733.
6. Martin, G. R., Geoch. et Cosmoch. Acta **3** (1953), Nr. 6, S. 288.
7. Currie, L. A., Libby, W. F., and Wolfgang, R. L., Phys. Rev. **101** (1956), Nr. 5, S. 1557.

Anschrift: A. P. Vinogradov, Moskau-UdSSR, Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

---

# Über den Ursprung der Meteoriten<sup>1)</sup>

Von **B. J. Levin**, Moskau

Gegenwärtig wird von fast allen Forschern die Ansicht vertreten, daß zwischen den Prozessen, die zur Bildung der Planeten geführt haben und den Prozessen der Meteoritenbildung ein sehr enger Zusammenhang besteht. Auch die kosmogonische Theorie von O. J. Schmidt, an deren Ausgestaltung ich mitgearbeitet habe, gestattet die komplizierten Prozesse der Vereinigung und Zerstückelung der Materie zu verstehen, deren Spuren an der Struktur der Meteoriten zugleich auch mit den Spuren der Erwärmung und Kristallisation zu sehen sind.

Die Frage über die Entstehung der Meteoriten ist eine Frage über die Evolution jener Materie, die sich in der Grenzzone zwischen den Erdplaneten und den großen Planeten befand.

Die Meteoriten stellen Bruchstücke der kleinen Planeten dar, die bei deren Zusammenstößen entstehen. Die Fragen über den Ursprung der Meteoriten und kleinen Planeten sind daher voneinander nicht zu trennen.

In den letzten Jahren hat sich die Zahl der Astronomen, welche die Bildung der kleinen Planeten als Folge des Zerfalls oder der Explosion eines einzigen Mutterplaneten ansehen, stark vermindert. Die Vorstellung über einen verhältnismäßig massiven Mutterplaneten war in gewissem Maße natürlich in der Epoche der Herrschaft der Kosmogonien, welche die Bildung der Planeten aus glühenden Gasen annahmen, weil die Bildung kleiner Glasklumpchen unmöglich ist. Als jedoch Staubteilchen und feste Partikel als Baumaterial betrachtet wurden, konnte man die Bildung auch sehr kleiner Körper verstehen. Die Untersuchung der Meteorite, d. h. der Bruchstücke der kleinen Planeten, weist darauf hin, daß es nicht einen, sondern viele Ursprungskörper für ihre Bildung gegeben hat.

Nach der kosmogonischen Theorie von O. J. Schmidt stellen die gegenwärtigen kleinen Planeten Reste jener zahlreichen asteroidalen Körper dar, welche sich aus der Staubkomponente der protoplanetarischen Wolke gebildet haben und welche zusammen mit ihren Bruchstücken als Material für den Bau der Planeten dienten. Zu-

---

<sup>1)</sup> Vortrag, verlesen auf der Internationalen Konferenz über interplanetare Materie in Jena, 7.—12. Oktober 1957.



sammenstöße derartiger Körper führten zum Teil zu ihrer Zerstückelung, die Bruchstücke vereinigten sich jedoch mit den unversehrten Körpern oder bildeten zusammen mit den Resten der „primären“ Teilchen neue Körper. Im allgemeinen hatten in jener Zeit die Prozesse der Vereinigung das Übergewicht über die Prozesse der Zerstückelung. Der Umstand, daß es in der Zone der kleinen Planeten nicht zur Vereinigung aller Körper zu einem einzelnen relativ großen Planeten gekommen war, ist mit der Grenzlage dieser Zone verbunden, welche das Übergangsgebiet zwischen den Zonen der Erdplaneten und der großen Planeten darstellt (1). Erstens mußte die Gravitationseinwirkung der massiven asteroidalen Körper der Zone Jupiters (und später auch des Jupiters selbst) die Neigungen und Exzentrizitäten der Bahnen der Körper in der Zone der kleinen Planeten vergrößern, wodurch ihre Vereinigung verhindert wurde. Zweitens konnten unter den Bedingungen einer undurchsichtigen Scheibe kleine Teilchen in der Zone der kleinen Planeten eine gewisse Menge von „Eis“ enthalten. Nach ihrer Vereinigung zu größeren Körpern und nachdem der Raum durchsichtig geworden war, muß die Verdampfung des Eises erfolgt sein, welche die „Brüchigkeit“ des zurückgebliebenen schwerschmelzbaren Stoffes vergrößerte, seine Vereinigung verlangsamte und Zeit ließ für das Auftreten von Gravitationsstörungen aus der Zone Jupiters.

Der Zusammenhang zwischen der Entstehung der Meteoriten und der Bildung und weiteren Evolution asteroidischer Körper wurde oftmals betont (2, 3, 4). Es wurden spezielle Berechnungen der radioaktiven Erwärmung der asteroidischen Körper durchgeführt, welche den Zweck verfolgten, die Erwärmung und die Rekristallisation der Meteorite zu erklären (5). Obgleich diese Arbeiten nur allgemeine Hinweise enthielten auf die Etappen und Seiten des Prozesses der Bildung der Planeten und der Asteroiden, war es klar, daß dieser Forschungsweg vielversprechend sei. Ich kann nicht die Meinung von Prof. Urey teilen, daß die Theorie von O. J. Schmidt die Entstehung der Meteoriten nicht erklärt und keine Möglichkeit für eine Erklärung gibt (6). Die Zwischenkörper, welche in der Theorie von O. J. Schmidt betrachtet werden, sind vielmehr sehr ähnlich den Zwischenkörpern, welche in der Theorie von Urey und insbesondere in seiner Erklärung des Entstehens von Meteoriten betrachtet werden.

Für eine einigermaßen lückenlose Erklärung der Entstehung der Meteoriten ist es nötig, sich auf die Ergebnisse der Planeten-Kosmogonie wie auf die zahlreichen Befunde über die Zusammensetzung, Struktur und das Alter der Meteoriten zu stützen.

Bei Benutzung der Ergebnisse über die Struktur der Meteoriten, die uns in unseren Sammlungen zur Verfügung stehen, muß man allerdings bei der Beurteilung aller Meteorkörper, welche sich im Gebiet der Erdbahn bewegen, unbedingt die Verzerrungen in Betracht ziehen, welche von der Erdatmosphäre stammen (2). Bei der Bewegung des

Meteorkörpers selbst in hohen Schichten der Atmosphäre erfährt er einen Druck von einigen  $\text{kg/cm}^2$ ; in den niedrigen Schichten der Atmosphäre wächst jedoch der frontale Druck bis zu hundertten oder sogar tausenden  $\text{kg/cm}^2$ . Es können daher nur solche Körper, die über eine genügende mechanische Festigkeit verfügen, keiner völligen Zerstörung auf ihrem Weg durch die Atmosphäre unterliegen, und ihre Reste finden wir somit in Form von Meteoriten. Zerbrechliche Körper werden in der Atmosphäre völlig zerstört.

Im Laufe der letzten Jahre haben die Meteorforscher Beweise für die Existenz derartiger lockerer, brüchiger Körper erhalten, nicht nur unter den Meteorströmen, welche aus Kometen stammen, sondern auch unter sporadischen Meteoren, welche wie die Meteorite einen asteroiden Ursprung besitzen. Die visuell zu bemerkenden Winkelgrößen vieler Feuerkugeln sind offenbar das Resultat der in der Atmosphäre erfolgten Zerstückelung der sie erzeugenden Meteorkörper.

Wir können also nicht annehmen, daß die in unseren Sammlungen befindlichen Meteorite typische Vertreter der steinernen Meteorkörper sind. In die Sammlungen geraten diejenigen von ihnen, welche die schwere Prüfung auf Festigkeit durchgehalten haben — den Flug durch die Erdatmosphäre. Die Veränderungen der steinernen Meteoriten werden, wie A. N. Sawaritzki nachgewiesen hat, von einer Vergrößerung ihrer mechanischen Festigkeit begleitet (7). Derartige Meteorite stellen daher die Mehrzahl in unseren Sammlungen dar. Es ist notwendig, den Mechanismus ihrer Bildung und weiteren Evolution aufzuklären, doch soll man hierbei nicht von vornherein annehmen, daß dieser Mechanismus der hauptsächliche ist oder sogar die gesamte Vielfältigkeit der Entwicklungswege der Meteoritenmaterie erschöpft.

Die Mehrzahl der Meteoriten stellen Chondrite dar. Sie entstehen infolge von Agglomeration der Chondren und eines feinverteilten zementierenden Stoffes sowie von Teilchen aus Nickeleisen und Troilit. Viele Typen von Achondriten bilden sich auch infolge Agglomeration von festen eckigen Bruchstücken (8, 9). Die Mehrzahl der Meteoriten entstand also infolge Vereinigung von festen Teilchen verschiedener Arten. Die Meteoriten, welche Breccienstruktur aufweisen, besonders diejenigen von ihnen, die nach der Terminologie von Wahl (9) „polymiktische Breccien“ sind, weisen sogar darauf hin, daß die Substanz vieler Meteoriten die Prozesse der Vereinigung und Zerstückelung mehrmals durchgemacht haben (2). Hierbei ist die Schlußfolgerung von Wahl besonders wichtig, daß alle Meteoritentypen sowohl in der Form von Einschlüssen wie auch in der Form von Trägern vorkommen. Die Breccienmeteorite, welche einer späteren Umkristallisierung unterlagen, wie auch die geordneten Breccienmeteoriten, welche Schichten eines Stoffes enthalten, der sich früher in flüssigem Zustand befunden hatte, stellen somit das Ergebnis eines noch viel komplizierteren Entwicklungsweges dar.

Wenn man die Vielfalt der Entwicklungswege der Meteoriten in Betracht zieht, so ist es, meiner Ansicht nach, zweckmäßig, in erster Linie danach zu streben, den Ursprung der Chondrite zu erklären, welche den am häufigsten vorkommenden Meteoritentypus darstellen. Und hierzu ist es vor allem nötig, die Entstehung des Grundstoffes, aus dem sie bestehen, — die Chondren — zu erklären.

In den sogenannten unveränderten Chondriten enthalten die Chondren immer eine größere oder kleinere Menge von Glas; außerdem trifft man auch völlig aus Glas bestehende Chondren an. In einer Serie von Meteoriten, die mehr und mehr metamorphisiert sind, sind die Chondren mehr und mehr kristallisiert bis zur völligen Vereinigung mit dem sie umgebendem Material. Es sind sich daher alle Meteoritenforscher darüber einig, daß die Chondren ursprünglich glasartig oder nur teilweise kristallisiert waren. Der ursprünglich glasartige Charakter der Chondren und ihre abgerundete Form werden gewöhnlich damit erklärt, daß die Tropfen aus geschmolzenem Silikat, welche sich bei der Explosion oder beim Zerfall eines glühenden Körpers oder Planeten gebildet hatten, einer schnellen Abkühlung unterworfen wurden. Man nimmt an, daß die auf diese Weise gebildeten Chondren und andere Bruchstücke sich von neuem zu großen Körpern akkumulierten, deren Bruchstücke die gegenwärtigen Meteorite sind. Einen solchen Entwicklungsweg der Chondriten nahm A. N. Sawaritzki an (10), dessen Ansicht ich im Jahre 1953 einer kritischen Betrachtung unterzog (4). In seinem letzten Artikel strebt Urey (6) die chemische Zusammensetzung und Struktur der Meteoriten zu erklären durch die Annahme, daß ihre Substanz aufeinanderfolgend einen Bestandteil der Substanz zweier Gruppen von Körpern gebildet hatte, welche die Größe der Asteroiden bzw. des Mondes besaßen. Urey nimmt an, daß die Minerale, welche man in den Chondriten antrifft, aus einer Silikatschmelze hervorgegangen sind, wofür eine Temperatur von  $1500^{\circ}\text{C}$  oder mehr nötig gewesen war. Dies sollte in den „primären“ Körpern vor sich gegangen sein. Er nimmt an, daß eben in diesen „primären“ Körpern sich vereinzelte Herde geschmolzenem metallischen Eisens gebildet hatten, aus welchen die Eisenmeteoriten und die metallischen Einschlüsse der Chondriten entstanden sind. Die Befunde über den Nickelgehalt im Kamazit und Tānit und über die Größen ihrer Kristalle zeigen jedoch, daß die Bildung dieser zwei Phasen bei einer Temperatur von  $450\text{--}600^{\circ}\text{C}$  vor sich gegangen war und ungefähr  $10^8$  Jahre gedauert hatte. Urey nimmt folgenden Entwicklungsgang an: „Die primären Körper bildeten sich bei einer Temperatur von mehr als  $1500^{\circ}\text{C}$  und kühlten sich bis zu  $450^{\circ}$  oder  $600^{\circ}\text{C}$  ab. Nachdem sie bei dieser Temperatur annähernd  $10^8$  Jahre verblieben waren, wurden sie in der Mehrzahl zu kleinen Teilchen zerschlagen, obwohl einige dieser Bruchstücke ziemlich groß waren und Körper darstellten, die ähnlich den Achondriten und Eisenmeteo-



ritten sind. Diese Bruchstücke akkumulierten sich zu sekundären Körpern während einer Dauer in der Größenordnung von  $10^8$  Jahren. Diese sekundären Objekte stießen von Zeit zu Zeit miteinander zusammen im Verlauf der folgenden  $4,5 \cdot 10^9$  Jahre und ihre Bruchstücke stellen die Meteorite dar.“ Über die Bildung der Chondren und Chondriten wird an einer anderen Stelle gesagt: „Die Chondren erwarben ihre rundliche, oftmals fast sphärische Form, indem sie in Form von flüssigen Tropfen gefallen sind, entsprechend den Annahmen, die vor vielen Jahren geäußert wurden. Einige von ihnen enthalten bis jetzt Glas. Folglich haben sich die sekundären Objekte bei niedrigen Temperaturen gebildet, da im entgegengesetzten Falle eine schnelle Kristallisation vor sich gegangen wäre. Auch der Raum war kalt, da die Tropfen schnell abkühlten, und die Akkumulation erfolgte unter kalten Bedingungen jedenfalls in einigen Stellen, da eine völlige Kristallisation nicht vor sich gegangen war.“ Urey bringt also die Bildung der Chondren mit dem Prozeß der Zerstückelung der primären Körper in Zusammenhang. Bei einer Temperatur von ungefähr  $500^\circ\text{C}$  befinden sich jedoch die Silikate im festen Zustand und es wird also indirekt die Annahme gemacht, daß bei den Zusammenstößen nicht bloß eine Zerstückelung vor sich ging, sondern daß zusätzlich eine starke Erwärmung und Schmelzung eines beträchtlichen Teils des Stoffes erfolgte. Man muß noch die sehr gekünstelte Annahme erwähnen, daß Zusammenstöße der primären Körper nicht von Anfang an stattfanden, sondern erst nach der nötigen Zeit begannen. Das Bestreben Ureys, das anfängliche Fehlen der Zusammenstöße durch die Bildung der primären Körper außerhalb der protoplanetarischen Wolke zu erklären, führt zu einer Kette gekünstelter Voraussetzungen.

In dem zitierten Artikel erwähnt Urey nicht zwei Chondritgruppen, welche sich nach ihrem allgemeinen Eisengehalt voneinander unterscheiden und welche im Jahre 1953 von ihm und Craig (11) aufgedeckt wurden. Damals wurden diese beiden Gruppen auf Grund des Vorhandenseins zweier Mutter-Asteroiden erklärt. Ähnlich hat im Jahre 1955 A. A. J a w n e l (12) auf Grund der Befunde über den Nickelgehalt im Metall fünf Gruppen unter den Meteoriten aller Typen aufgedeckt, welche er mit fünf Mutter-Asteroiden in Zusammenhang bringt, die sich in verschiedenen Entfernungen von der Sonne gebildet hatten und daher eine verschiedene Zusammensetzung besitzen. Er nimmt an, daß infolge von gewissen Prozessen diese Asteroiden sich in Schichten aufgeteilt hatten, die verschiedene chemische Zusammensetzung besaßen und bei ihrer Zerstückelung Meteoriten verschiedener Typen bildeten; eiserne, eisern-steinige, Chondrite, Achondrite. Es ist jedoch völlig klar, daß zum Beispiel die Betrachtung der Breccienstruktur der Meteoriten eine wesentliche Komplizierung des Schemas nach sich ziehen wird, das J a w n e l vorgeschlagen hat. Allein schon



die Möglichkeit des Zusammenstoßes und der Zerstückelung machen es erforderlich, daß es auf verschiedenen Abständen von der Sonne je einige Asteroiden gebe.

Es soll erwähnt werden, daß ein Zusammenhang besteht zwischen fünf Meteoritengruppen, die von J a w n e l ausgesondert wurden und zwei Gruppen, welche von U r e y und C r a i g ausgesondert wurden. Jedoch ist ihr Zusammenhang mit vier anderen Gruppen, welche von amerikanischen Forschern ausgesondert wurden (13, 14) auf Grund ihres Gehalts an Gallium und Germanium, vorläufig noch unklar.

Die Altersbestimmungen der Chondrite, welche in den letzten Jahren ausgeführt wurden, haben neue Schwierigkeiten bei der Erklärung ihrer Entstehung geschaffen. Es zeigte sich, daß die ältesten Meteorite ein Alter von  $4,3-4,5 \cdot 10^9$  Jahre besitzen, wobei dieses Alter als das minimale anzusehen ist, da geringe Verluste an Argon auch im Verlauf der folgenden Zeit stattfinden konnten. Das Alter der Meteoritensubstanz (und der Erde), das auf Grund der Uranisotopen festgestellt wurde, beträgt demgegenüber ungefähr  $5 \cdot 10^9$  Jahre. Hieraus ergibt sich, daß im Verlaufe von  $0,5-0,7 \cdot 10^9$  Jahren die Bildung der Ursprungskörper hätte vor sich gehen müssen und außerdem ihre Erwärmung bis zu hohen Temperaturen, welche zur Entstehung von Silikatschmelzen nötig sind, ihre Abkühlung zu einer Temperatur von ungefähr  $500^\circ \text{C}$ , bei welcher die Bildung von Kamazit und Tānit erfolgte, und auch jene Prozesse, mit deren Hilfe man die Chondren und andere Besonderheiten der Struktur zu erklären versucht.

Wenn man annimmt, daß als Wärmequelle der Zerfall radioaktiver Elemente dient, so können, wie Berechnungen zeigen, Erwärmung und Abkühlung des Mutterkörpers nicht im Verlauf dieses Zeitabschnitts stattgefunden haben. U r e y und D o n n (15) haben daher die Hypothese einer schnellen chemischen Erwärmung der Mutterkörper ausgesprochen.

Die Notwendigkeit der Hypothese einer chemischen Erwärmung ist ein Beispiel für jene Schwierigkeiten, auf welche man stößt bei der Annahme, daß der Stoff für die Bildung der Chondren im Inneren von einem oder von einigen primären Mutterkörpern vorliege. Ein bedeutender Teil der Schwierigkeiten kann beseitigt werden mit Hilfe der Hypothese über die Bildung der Chondren unmittelbar in der protoplanetarischen Wolke infolge von Kondensation des Gases. Leider muß jetzt noch das Postulat aufgestellt werden, daß zu Beginn der Agglomeration der Chondren auch jene metallischen und troilitischen Teilchen auf eine vorläufig noch unbekannte Weise entstanden sind, welche in Form von Einschlüssen in allen Chondriten vorkommen.

Eine neue Hypothese über die Bildung der Chondren wurde von G. L. S l o n i m s k i und mir im vorigen Jahr ausgesprochen (16). Wir stützten uns auf die Untersuchungen der Bildung kolloidaler

Teilchen aus verdünnten Lösungen, welche von W. A. Kargin und Z. Berestniewa ausgeführt wurden (17). Diese Autoren hatten experimentell festgestellt, daß zuerst abgerundete amorphe Teilchen entstehen, welche erst später kristallisieren. In Abhängigkeit vom Material und von den Temperaturbedingungen ging die Kristallisation in diesen Versuchen vor sich in einem Zeitraum von einigen Minuten bis zu vielen Tagen. Bei den Kügelchen aus Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) beobachtete man jedoch nach zweijähriger Aufbewahrung bei Zimmertemperatur nur geringe Zeichen einer beginnenden Kristallisation.

Die amorphe Struktur der primären Teilchen und ihre Kugelform wird damit erklärt, daß ihre Bildung unter Bedingungen vor sich gegangen war, als die Molekeln und Ionen sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit von beliebigen Seiten her an sie anfügen konnten und als die Temperatur bedeutend niedriger war als die Schmelztemperatur. Diese Vorstellungen behalten ihre Gültigkeit auch im Falle der Bildung einer festen Phase nicht aus einer Lösung, sondern aus Gas, d. h. diese Vorstellungen sind auch anwendbar bei der Bildung fester Teilchen in der protoplanetarischen Wolke.

Bei niedrigen Temperaturen bilden die Atome und Moleküle der schwerschmelzbaren Stoffe (Eisen, Siliciumdioxid, Magnesiumoxyd u. a.), sogar unter den Bedingungen äußerster Verdünnung, übersättigten Dampf (18). Unter Laboratoriumsbedingungen kondensiert sich der übersättigte Dampf zu Teilchen von der Größenordnung einiger Mikron im Laufe von Bruchteilen einer Sekunde. Unter den Bedingungen der äußerst verdünnten Wolke, in der die Moleküle der schwerschmelzbaren Stoffe in sehr kleinen Mengen dem Wasserstoff und anderen flüchtigen Stoffen beigemengt waren, konnte der Kondensationsprozeß jedoch viel länger dauern und konnte zur Bildung von Teilchen führen, deren Größen über einen weiten Bereich streuen.

Ebenso wie im Falle der gleichzeitigen Bildung der Sonne und der protoplanetarischen Wolke aus der interstellaren Gas- und Staubwolke, so auch im Falle des Einfangs der Wolke durch die schon gebildete Sonne, mußten die primären Staubteilchen, welche aus einem Gemisch von Molekeln flüchtiger und nichtflüchtiger Stoffe bestehen, zu verdunsten beginnen. Die freigewordenen Silikatmoleküle mußten ein Gas bilden, dessen Kondensation zu den Chondren führen konnte.

Wir wissen fast nichts über die allerersten Etappen der Evolution der protoplanetarischen Wolke und, wenn wir die Vorstellungen über die Bildung der Chondren durch Kondensation von Gas als Arbeitshypothese benutzen, wird es vielleicht möglich sein, unsere Kenntnisse über diese Anfangsetappen zu erweitern.

Nehmen wir also an, daß die Chondren, wie auch metallische und Troilitteilchen zum Bestand der flachen Scheibe aus „staubförmigem Stoff“ gehörten, welcher sich in der zentralen Ebene der protoplanetarischen Wolke angehäuft hatte und später in den Bestand der Körper

eingingen, die sich aus dieser Scheibe gebildet hatten. Es ist klar, daß diese Körper die Struktur der Chondrite besitzen werden. Ihre weitere Evolution, welche mit radioaktiver Erwärmung sowie mit ihrer Zerstückelung und Bildung neuer Körper aus den Bruchstückchen verbunden ist, erklärt die Existenz unveränderter und umkristallisierter Chondrite, Breccien- und geadeter Meteoriten.

Anfänglich müssen alle Chondren glasförmig gewesen sein. Ihre kristallinische Struktur entstand später, als sie sich im Innern der kleinen Planeten befanden. In Abhängigkeit von der Größe dieser Körper stieg ihre Temperatur (im Zentrum) infolge radioaktiver Erwärmung zu mehr oder weniger hohen Werten an und diese Temperatur hatte sich eine mehr oder weniger lange Zeit bewahrt. In den verschiedenen asteroiden Körpern und bei verschiedenem Abstand vom Zentrum im Innern ein und desselben Körpers waren die thermischen Veränderungen verschieden und dementsprechend entstanden verschiedene Grade der Kristallisation, welche wir in den Meteoriten, die Bruchstücke dieser Körper darstellen, beobachten. Den geringsten Grad der Kristallisation beobachtet man bei den sogenannten unveränderten Chondriten, den höchsten bei den sogenannten umkristallisierten Chondriten. Unserer Meinung nach sind diese Bezeichnungen ungenau. Die echten unveränderten Chondrite, welche Bruchstücke von kleinen asteroiden Körpern oder von den Außenschichten großer Körper darstellen, müssen tatsächlich gläserne Chondren enthalten und eine sehr lockere Struktur besitzen. Das ist offenbar der Grund, daß wir es niemals praktisch vorfinden. Jene Meteoriten jedoch, welche man gewöhnlich als unveränderte bezeichnet, zeigen in Wirklichkeit eine leichte Veränderung. Was die sogenannten umkristallisierten Chondrite anbetrifft, so besteht ihre Mehrzahl wahrscheinlich aus stark kristallisierten Exemplaren.

Die Zusammenstöße zwischen den kleinen Planeten hatte ihre völlige oder teilweise Zerstückelung zur Folge. Bei teilweiser Zerstückelung verblieb ein gewisser Teil der zerstückelten Substanz mehr oder weniger an seinem Platz und ihre weitere Pressung führte zur Bildung der monomikten Breccien. Ein bedeutender Teil der zerstückelten Substanz zerstreute sich jedoch in alle Richtungen. Die Bildung neuer Körper aus den Bruchstücken mit ihrer mehr oder weniger großen Vermischung und mit mehr oder weniger großer Beimengung von „primären“ Chondren und Staub, welche noch nicht Bestandteile der asteroiden Körper gewesen waren, war der natürliche Weg des Entstehens der „polymikten“ Breccienmeteoriten. Im Falle, wenn ein neugebildeter asteroider Körper genügend groß war, so daß sich in ihm radiogene Wärme aufhäufen konnte und wenn es ihm gelang, seine Existenz genügend lange Zeit zu bewahren, so ging in seinem Innern eine starke Kristallisation und Umkristallisation der Materie vor sich, bei welcher nicht nur die Umrisse der Chondren verschwanden,



sondern sogar die Grenzen zwischen den einzelnen Breccienelementen sich in bedeutendem Maße verwischten. Als ein Beispiel eines Stoffes, der einen derartigen Entwicklungsgang durchgemacht hatte, kann der Meteorit Hainaut dienen, dessen Photographien in dem Artikel von Wahl beigelegt sind (9). In manchen Fällen, wie Wahl bemerkt, wird die Breccienstruktur infolge der starken Umkristallisation fast nicht mehr bemerkbar.

In den kleinen Planeten mit einem Durchmesser von 400—600 km mußte die Anhäufung von radiogener Wärme zur Schmelzung der zentralen Teile führen. Wenn in den mehr außen gelegenen Schichten dieser Körper infolge von Zusammenstößen mit anderen Körpern Spalten auftraten, so konnten sich diese mit geschmolzenem Material füllen und hiermit eine geaderte Struktur erwerben. Die radioaktive Erwärmung der asteroiden Körper erklärt natürlich auch jene Art von Adern, welche mit örtlicher Schmelzung einzelner Minerale zusammenhängen.

Das Vorhandensein von Schmelzgebieten im Innern großer asteroider Körper macht es möglich, den Ursprung jener Typen von Achondriten zu erklären, welche durch Kristallisation von Silikatschmelzen entstanden sind.

Bei Abkühlung der inneren Teile der großen asteroiden Körper, welche infolge allmählichen Zerfalls der radioaktiven Elemente vor sich ging, sank die Temperatur sehr langsam. Sie verblieb genügend lange Zeit im Bereich von 400—600° C, so daß die Entwicklung der Kamazit- und Tānitkristalle durchaus möglich war, welche man in metallischen Einschlüssen beobachtet. Außerdem haben auch die äußeren Teile großer Körper und die inneren Teile kleiner Körper, in welchen eine Temperatur von 400—600° C die maximale war, ihre Temperatur genügend lange Zeit bewahrt. Die Bedingungen für die Entstehung von Kamazit und Tānit waren also nicht selten, sondern waren bei einem großen Teil der Materie der kleinen Planeten vorhanden.

Diese einfache und natürliche Erklärung einer ganzen Reihe von Grundeigenschaften des am weitesten verbreiteten Meteoritentyps, nämlich der Chondrite, welche auf Grund der Hypothese über die Bildung der Chondren durch Kondensation von Gas dargelegt wurde, gestattet uns die Annahme, daß das von uns gezeichnete Bild der Formierung der Meteoriten in gewissem Maße die Wirklichkeit widerspiegelt, ungeachtet dessen, daß in ihm eine Erklärung der Bildung von Nickeleisen und Troilit fehlt und viele andere Mängel vorhanden sind.

Die Bildung der Meteoriten ging zweifelsohne unter Bedingungen vor sich, die sich sehr von jenen unterschieden, welche wir auf der Erde vor uns haben. Bei der Untersuchung dieser Frage begegnen wir daher einer Reihe von Schwierigkeiten, welche nach dem treffenden Ausdruck von Prof. Urey jene Gelehrte erfahren würden, die auf



einem wasserfreien Planeten lebten und versuchen würden, die Entstehung der Kalksteine zu erklären. Jedoch man kann hoffen, daß das zielstrebige Bemühen vieler Forscher in kurzer Zeit zur erfolgreichen Lösung des Problems über den Ursprung der Meteoriten führen wird und damit auch der Prozeß der Bildung der Erde erhellt werden wird.

### Literatur

1. Schmidt, O. J., Dokladi Akad. Nauk UdSSR **96**, 449 (1954).
2. Levin, B. J., Priroda Nr. 10, 3 (1949).
3. Schmidt, O. J., Veröff. der 1. Koll. über Fragen des Kosmogonie, 360 (1951); Les particules solides dans les astres. Coll. à Liège 1954, 638 (1955).
4. Levin, B. J., Meteoritika XI, 47 (1954).
5. Ljubimowa, E. A., und Starkowa, A. G., Astr. J. **31**, 429 (1954).
6. Urey, H. C., Ap. J. **124**, 623 (1956).
7. Sawaritzki, A. N., Meteoritika VIII, 19 (1950).
8. Sawaritzki, A. N., Mitt. Alluniop. Min. Ges. **77**, 117 (1948).
9. Wahl, W., Geochim. et Cosmochim. Acta **2**, 91 (1952).
10. Sawaritzki, A. N., Meteoritika VIII, 100 (1950); Veröff. der 1. Koll. üb. Fragen der Kosmogonie, 191 (1951).
11. Urey, H. C., and Creig, H., Geochim. et Cosmochim. Acta **4**, 36 (1953).
12. Jawnel, A. A., Dokladi Akad. Nauk UdSSR **102**, 477 (1955); Geochimia **2**, 78 (1956); Astr. J. **34**, 445 (1957).
13. Goldberg, E., Uchiyama, A., and Brown, H., Geochim. et Cosmochim. Acta **2**, 1 (1952).
14. Lovering, J. F., Nichiporuk, W., Chodos, A., and Brown, H., Geochim. et Cosmochim. Acta **11**, 263 (1957).
15. Urey, H. C., and Donn, B., Ap. J. **124**, 307 (1956).
16. Levin, B. J., und Slonimski, G. L., Dokladi Akad. Nauk UdSSR **113**, 62 (1957).
17. Berestnewa, Z. J., und Kargin, W. A., Uspechi Chimii Fortschr. Chem. **24**, 249 (1955).
18. Parson, A. L., M. N. **105**, 224 (1945).

Anschrift des Verfassers: Dr. B. J. Levin, Moskau (UdSSR),  
Institut der Physik der Erde der Akademie der Wissenschaften.

# Zur Mineralführung japanischer Tertiärkohlen und der erste bisher geologisch jüngste Tonsteinfund in oligozäner Kohle Japans

Von **K. Hoehne**, Völklingen/Saar

Mit 1 Abb. im Text und Tafel XXIII bis XXX

Die Kohlenlager Japans sind ganz überwiegend tertiären Alters. Die recht erheblichen Kohlenvorräte dieses Landes müßten also eigentlich als Braunkohlen vorliegen. Tatsächlich treffen wir diese jedoch in weitem Umfang zu regelrechten Steinkohlen veredelt an. Über die Inkohlungsvorgänge, die diese Umwandlung verursacht haben, herrscht jedoch im einzelnen noch nicht völlige Klarheit. Allem Anschein nach haben hierbei offenbar tektonische Beanspruchungen sowie die rege Vulkantätigkeit dieses erdgeschichtlich so unruhigen Gebietes mit allen ihren Begleiterscheinungen wesentlich mitgewirkt. Immerhin müssen auch im Verlaufe der Kohlenflözbildung selbst besondere Verhältnisse (Allochthonie u. ä.) wirksam gewesen sein, wie aus dem hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (bei den Gas- bis Gasflammkohlen 40—50%) bei oft sehr hoher Plastizität, dem vielfach hohen Aschengehalt ( $\ominus$  15%) und gewissen charakteristischen kohlenpetrographischen Eigentümlichkeiten (1)<sup>1)</sup> zu schließen ist. Wohl mit als Folge einer sehr raschen Inkohlung besitzt unter anderen die vitrinitische Grundmasse dieser Kohlen nach *Asai* und *Tanno* (1) unter dem Mikroskop zuweilen ein entartetes, schmutziges und dunkles Aussehen. Es hat also offenbar die Vergelung hier noch nicht so große Fortschritte gemacht, daß der optische Eindruck einer einheitlichen Grundmasse hervorgerufen wird. Die Verfasser bezeichnen daher diese Art der vitrinitischen Grundmasse im Clarit als „Degradinit“.

Der bereits erwähnte hohe Aschengehalt tritt oft recht stark und in sehr fein verwachsener Form in der japanischen Kohle auf. Ihre Aufbereitung gestaltet sich dann mitunter recht schwierig. Es erschien daher von besonderem Interesse, Art und Erscheinungsform der mineralischen Aschenträger dieser Kohlen zu studieren. Durch das freundliche Entgegenkommen von Dr. K. *Asai*, dem Leiter des Kohlenforschungsinstituts in Tokio, erhielt ich über Frau Dr. M. *Teich-*

<sup>1)</sup> Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Schrifttum am Ende der Arbeit.

müller vom Geologischen Landesamt Krefeld zwölf verschiedene japanische Kohlenproben aus dem Tertiär zur Untersuchung übersandt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Über die petrographischen Eigenschaften dieser Kohlen im Zusammen-



Abb. 1. Übersichtskarte der japanischen Steinkohlen- und Lignitvorkommen.

hang mit ihrem rheologischen Verhalten soll an anderer Stelle berichtet werden. Die vorliegende Arbeit bringt lediglich einiges über den Mineralbestand dieser Kohlen (s. Zahlentafel 1).

Für die Genese gewisser Mineralisierungen der japanischen Kohle ist das Vorkommen verkieselten Holzes in vielen Flözen insbesondere auf Kyushu bemerkenswert und aufschlußreich. Diese unmittelbar in die Kohle eingelagerten Kieselhölzer deuten darauf hin, daß die Kohlensubstanz durch  $\text{SiO}_2$ -lösungen lokal mehr oder weniger stark

Zahl

Eigenschaften einiger japanischer Kohlenproben  
Mineralvorkommen in der Kohle

Nr.	Flöz	Zeche	Revier	Geologische Formation	Gehalt an flücht. Bestandtheil %	Backvermögen
2871	Oose-Goshaku	Yatake	Sasebo	Miozän	21,8	mittel
2875	Jugoshaku	Sakito	Sakito	Oligozän	38,5	stark
2890	Itsudan	Okinoyama	Ube	Eo-Oligozän	40,5	fehlt
2881	Niban	Sunagawa	Ishikari	Eozän	41,3	mittel
2885	Honso-Hashshaku	Yuubari	Ishikari	Eozän	41,5	sehr stark
2892	Juhasshaku	Takashima	Takashima	Eozän	45,3	sehr stark
3003	Miike	Miike	Miike-Kyushu	Eozän	45,7	sehr stark
3003a	Miike Probe 2	Miike	Miike-Kyushu	Eozän	—	sehr stark
2877	Tenjonashi	Oomine	Chikuho	Eozän	46,0	schwach
2872	Oose-Goshaku	Emukae	Sasebo	Miozän	48,3	Spur
2874	Honso	Yumoto	Jooban	Oligozän	49,6	fehlt
2868	Nanakoo	Oohama	Ube	Eo-Oligozän	51,0	fehlt
2873	Honso	Yoshima	Jooban	Oligozän	51,1	fehlt

mineralisiert wurde. An solchen Stellen wird die Kohlengewinnung besonders mit Maschinen oft erheblich erschwert, bisweilen sogar unmöglich gemacht. Obwohl der Anteil dieser Flözversteinungen in der Regel nur wenige Prozent beträgt, erreicht er doch mitunter 15% und mehr (2). Diese Kieselhölzer sind meist über den gesamten Flözquerschnitt verteilt in einer Mächtigkeit von wenigen Dezimetern bis zu zwei und drei Metern im Durchmesser.

Über Entstehungsweise, Erscheinungsform und Verbreitung von Flözverkiegelungen ist an anderer Stelle ausführlich berichtet worden (3,4). Im Verlauf eingehender petrographischer Untersuchungen von Kohlen der verschiedensten Länder und geologischen Formationen (5,6) hat es sich gezeigt, daß Kohlenverkiegelungen insbesondere mikroskopischen Ausmaßes viel verbreiteter sind als man bisher annahm und sich vor allem in geologisch jüngeren Kohlen des Meso- und Känozoikums finden. Auch in den vorliegenden tertiären Kohlen Japans wurden wiederholt im Anschliff mikroskopische Neubildungen von Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) angetroffen wie unter anderen in der eo-oligozänen



el 1

rschiedener Reviere aus der Tertiärformation

selten: w = wiederholt: h = häufig

Asche	Schwefel	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Quarz	Ton, vorw. Illit (?)	Kaolinit	Pyrit (+ Markasit)	Kupferkies + etw. Bleiglanz	Karbonat, vorw. Kalzit, etwas Siderit	Gips	Apatit	Zirkon
%	%	%									
16,1	0,42	0,016	h	h	w	w	—	w	—	—	—
8,3	0,51	0,011	h	h	w	w	—	w	—	—	—
4,0	0,81	0,018	s	w	—	s	s	s	—	—	s
7,3	0,09	0,087	w	w	w	s	—	w	—	—	—
2,4	0,24	Spur	w	s	—	s	—	w	—	—	—
3,8	0,15	0,850	w	w	—	s	—	w	—	w	—
21,0	3,52	0,018	h	h	w	w	s	w	h	—	—
8,0	2,30	0,009	h	w	w	w	s	w	w	—	—
15,2	0,41	0,114	w	h	—	w	—	w	—	s	—
14,5	0,25	0,044	h	h	w	s	—	h	—	—	—
16,2	0,21	0,080	h	h	w	s	—	h	—	—	—
13,3	0,68	0,011	h	h	w	w	—	h	—	—	—
9,0	3,20	0,060	h	h	h	h	w	h	—	—	—

Kohle von Flöz Itsudan der Zeche Okinoyama aus dem Ube-Revier. Wie die Taf. XXIII, Abb. 1, zeigt, finden sich diese Anfänge beziehungsweise Vorstufen einer Flözverkieselung mit im Querschnitt linsenförmigen, bisweilen auch mehr oder weniger rundlichen Umrissen. Sie treten hier besonders gern in vitritischen Partien der Kohle auf, wobei die im Anschliff grau erscheinende Quarzgrundmasse oft feinste Verdrängungsreste von Kohlensubstanz einschließt. Aber auch die eozäne Kohle von Miike, Kyushu führt zahlreiche Quarzneubildungen, hier meist in bizarren groben splitter- und nadelförmigen Gebilden (4, Abb. 16, Taf. 37), die ebenfalls sehr oft feinste Kohlepartikelchen eingeschlossen enthalten. Taf. XXIII, Abb. 2, zeigt die mineralisierte Partie eines Clarits des Flözes Nanakoo der Zeche Oohama im Ube-Revier mit zahlreichen Einlagerungen von Pollen und Resinitkörnern sowie einigen vierfach gekammerten Pilzsporen. Die zwischen gelagerte Mineralsubstanz besteht vorwiegend aus Einschlüssen von Quarz und wurmförmigen sowie prismatischen Kaolinitkristallen, also ganz ähnlichen Mineralisierungen, wie wir solche bereits früher (7) in den schwer

aufbereitbaren Gondwanakohlen beobachtet haben. Taf. XXIV, Abb. 3 zeigt ferner einen einzelnen wurmförmigen Kristall von Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bei 700facher Vergrößerung unter Öl-immersion in einer claritischen Partie der Miiekohle mit deutlich erkennbarer Spaltbarkeit parallel zur Basisfläche. An der linken Seite der gleichen Abbildung erscheinen einige stark reflektierende Aggregate feinstkörnigen Pyrits ( $\text{FeS}_2$ ), die sich hier aus winzigen Einzelkriställchen von meist nur wenigen Mikron Durchmesser aufbauen. Die Illitminerale der häufig angetroffenen Brandschiefer-einlagerungen wurden hier im allgemeinen nicht näher untersucht. Sie fallen makroskopisch bereits durch ihr matteres Aussehen auf. Dagegen zeigte die oligozäne Kohle von Flöz Honso der Zeche Yoshima aus dem Jooban-Revier eine bereits mit bloßem Auge deutlich erkennbare dunkelbraune Lage von sehr gleichmäßiger Mächtigkeit von 1,5 bis 2,5 mm. Die nachfolgende Untersuchung des Anschliffs unterm Mikroskop ließ nun eindeutig erkennen, daß es sich hier um einen Graupentonstein handelt, das heißt um eine jener typischen Einlagerungen von dichten bis feinstkörnigen Kaolinit in graupenförmigen Aggregaten in der Kohle (Taf. XXIV, Abb. 4), wie sie nunmehr bereits in sehr vielen Kohlenrevieren der verschiedensten Länder und geologischen Formationen nachgewiesen und als wichtige stratigraphische Marken und somit als Hilfsmittel für die Flözidentifizierung erkannt wurden (8, 9). Diese Tonsteinlage im Flöz Honso zeigte trotz ihrer geringen Mächtigkeit alle jene charakteristischen Merkmale dieser stratigraphisch so wertvollen Leitschichten, obwohl sie ein nur sehr geringes geologisches Alter (Oligozän) besitzt und damit überhaupt als das bisher geologisch jüngste Vorkommen dieser Art anzusehen ist. Unter anderem gelang es mir, in diesem Tonstein neben zahlreichen splitterförmigen Quarzen sowie wurmförmigen und prismatischen wohl erhaltenen Kaolinitkristallen auch sich teilweise auflösende Kristallgruppen dieser Art (Taf. XXV, Abb. 5) in der feinkörnigen Tongrundmasse nachzuweisen. Erscheinungen, die auf Übergänge zu den Pseudomorphosentonsteinen (9, 10) hindeuten. In den Randpartien dieser Tonsteinlage fehlten ferner auch nicht die von feinsten Kaolinitsubstanz durchtränkten vitritischen Zellgewebe (Taf. XXV, Abb. 6), wobei dieses Mineral zum Teil von Quarz und Karbonat ersetzt wurde, ähnlich wie im eoänen Flöz Niban der Zeche Sunagawa im Ishikarirevier. Wir treffen also auch hier wiederum in der Kohle durch Kaolinit, Quarz und Karbonat mineralisierte vitritische Gewebe nebeneinander auf dem gleichen mikroskopischen Raum an, offenbar ein Zeichen dafür, daß die Mineralisierung der Kohle in nicht weit auseinanderliegenden Zeitabständen erfolgt ist. Typisch für diese oligozäne japanische Tonsteinlage ist ferner das häufige Erscheinen idiomorph gewachsener Kupferkieskristalle ( $\text{FeCuS}_2$ ), die darin oft in den kennzeichnenden Tetraederquerschnitten mit buttergelbem Farbton unterm

Mikroskop in der feinstkörnigen Tongrundmasse neben „Gespenstern“ und teilweise fortgelösten Kristallen von Kaolinit beobachtet werden konnten (Taf. XXVI, Abb. 8), wie neben Anschliffbildern auch besonders schön die Beobachtung im Dünnschliff erkennen ließ. Außer solchen Idioblasten von Kupferkies — die übrigens früher schon unter anderen im Tonstein 6 der Zeche St. Ingbert/Saar (Westfalen C) angetroffen wurden — erscheinen vereinzelt Würfelquerschnitte eines weißen, isotropen Erzes, das nach den gelegentlich sichtbaren dreieckigen Ausbrüchen auf Spaltrissen offenbar **Bl e i g l a n z** (PbS) ist.

In der Kohle des Flözes Itsudan der Zeche Okinoyama im Ube-Revier wurde in einem dünnen Vitritstreifen des Clarits ein sehr stark lichtbrechendes, im Querschnitt dreieckförmig erscheinendes Mineral Korn angetroffen. Das mikroskopische Anschliffbild ließ erkennen, daß die Kohle in der näheren Umgebung um dieses Korn herum härter geworden war und buckelförmig hervortrat (Taf. XXVII, Abb. 9). Aus der starken Aufhellung des an das Mineral Korn angrenzenden Teils einer benachbarten Kutikule war deutlich zu erkennen, daß die Kohle im näheren Umkreis um den Mineraleinschluß stärker inkohlt worden ist. Aus diesen Merkmalen und auf Grund ähnlicher Beobachtungen an anderen Kohlen (11) ist zu schließen, daß es sich bei diesem Mineral um **Z i r k o n** ( $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ ) handelt und zwar nicht um die weniger radioaktive zonare Abart, sondern um den stärker radioaktiven Malakon, der durch seine radioaktive Thoriumstrahlung die angrenzende Kohle verändert, das heißt in eine höhere Inkohlungsstufe umgewandelt hat. Es ist hier also meines Wissens zum ersten Male in einer so jungen, eo-oligozänen Kohle die „radioaktive Inkohlung“ um einen Zirkon herum im Anschliffbild beobachtet worden. Um diese Verhältnisse deutlicher hervortreten zu lassen, zeigt Taf. XXVII, Abb. 9a in 700facher Vergrößerung den betreffenden Anschliffausschnitt bei Scharfeinstellung auf die umgebende Kohle und Taf. XXVII, Abb. 9b den gleichen Ausschnitt bei Scharfeinstellung auf die umgewandelte Kohle im näheren Bereich des Zirkonkristalls und auf letzteren selbst. Im vorliegenden Falle hat somit die radioaktive Strahlung des Zirkons — nach heutigen Altersberechnungen der geologischen Formationen (12) — im Höchstfalle 50–60 Millionen Jahre lang auf die benachbarte Kohlensubstanz einwirken können.

Neben Verkieselungen mehr oder weniger starken Ausmaßes zeigen die vorliegenden japanischen Tertiärkohlen auch ganz ähnliche Verkalkungen. Größere linsenförmige Kohlenverdrängungen von etwa Daumenstärke durch Kalk wurden hier hauptsächlich in der Kohle des Flözes Oose-Goshaku der Zeche Emukae, Sasebo-Revier angetroffen. Die chemisch quantitative Analyse zeigte, daß diese knolligen Kalkeinlagerungen zu etwa 73% aus Kalziumkarbonat bestehen (Zahlent. 2). Sehr aufschlußreich war das mikroskopische Anschliffbild dieser mineralisierten Kohle (Taf. XXVII, Abb.

## Zahlentafel 2

## Quantitativ chemische Analysen einiger mineralisierter japanischer Kohlen

	Brandschiefer mit 27,8% Asche	Von feinsteng- ligem Kalzit durchtrümmerte Kohle	Inlinsenförmigen Partien ver- kalkte Kohle	Aschenreiche u. durch Gips mine- ralisierte Kohle (Glührückstand)
Flöz	Tenjonashi	Nanakoo	Oose Goshaku	Miike
Zeche	Oomine	Oohama	Emukae	Miike
Revier	Chikuho	Ube	Sasebo	Kyushu
SiO <sub>2</sub>	14,8	0,72	3,10	44,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,4	Spur	1,10	19,3
TiO <sub>2</sub>	0,17	—	Spur	2,70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	Spur	0,37	0,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Spur	0,03	11,43
FeO	2,6	3,0	2,10	—
MnO	Spur	0,25	0,50	MnO <sub>2</sub> : 0,15
CaO	0,30	40,8	41,00	10,0
MgO	0,19	Spur	0,80	2,0
Alk. Na <sub>2</sub> O	0,11	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,15	—	—	—
S	0,42	0,18	0,11	SO <sub>3</sub> : 10,0
CO <sub>2</sub>	} Glüh- verlust	33,1	33,6	—
C		14,8	12,5	—
H <sub>2</sub> O		6,9	3,70	—
Summe	100,34	99,75	98,91	99,72
Molquo- tient: SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,672	—	—	—

10). Man erkennt in der Kohle feinfaserige, schlierenförmig angeordnete Kristallaggregate von Kalzit (CaCO<sub>3</sub>), die in Erscheinungsform und Aufbau auffallend den feinfaserigen Quarzkristallaggregaten der Flözverkiegelungen (3, 5, 6) ähneln und somit auch auf eine ähnliche Entstehungsweise dieser beiden Flözmineralisierungen hindeuten. In Flöz Honso der Zeche Yumoto, Jooban-Revier scheint dieser feinfaserige Kalkspat die charakteristische Tonsteinlage (s. o.) weitgehend verdrängt zu haben. Es wurde hier nämlich eine feinkristalline, sehr gleichmäßige 3—6 mm mächtige Lage von Kalzit angetroffen, der Verdrängungsreste von Kaolinitgruppen und -kristallen enthielt.

Genetisch sehr interessante karbonatische Konkretionen enthält die Kohle des Flözes Honso-Hasshaku des Zeche Yuubari des Ishikari-Reviere. Es sind kleine linsenförmige offenbar in recht frühem Zustand mineralisierte Kohlenpartien, die unter anderen oft noch unverdrückte Sklerotien, Pilzsporen, Kutikulen und Pollen (Taf. XXVIII, Abb. 11) in der Mineralsubstanz eingebettet und zum Teil resorbiert



enthalten. Es liegen hier offenbar den Torfsideriten des Ruhrkarbons genetisch ähnliche Bildungen vor (13, 14, 4). Auf Grund ihres höheren Reliefs gegenüber Kalzit, der braunen Innenreflexe und des hohen bei qualitativer Prüfung beobachteten Eisengehaltes sind diese winzigen karbonatischen Knöllchen sehr wahrscheinlich als Torfinkrustate von Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) anzusehen.

Weit gröber kristalline karbonatische Einlagerungen zeigte die Kohle des Flözes Nanakoo der Zeche Oohama im Ube-Revier. Diese bereits makroskopisch erkennbaren feinstengligen Karbonateinlagerungen, die die Kohle in horizontalen Lagen oft weitgehend durchtrümmern und verdrängen, ähneln rein äußerlich betrachtet und auch unterm Mikroskop auffallend jenen Einlagerungen von Kohlenankerit, wie er auf weite Entfernungen hin unter andern besonders in Flözen des Stefans im saarlothringischen Revier anzutreffen ist. Die chemisch quantitative Untersuchung ergab indessen, daß es sich hier ebenfalls um Kalzit handelt (Zahlentaf. 2). Herr Dr. Heinz Meixner, Knappenberg-Kärnten war so freundlich, mir dies auf Grund der Lichtbrechung zu bestätigen ( $n_{\text{omega}}$  entspricht genau der Lichtbrechung von reinem Kalkspat), wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Taf. XXVIII, Abb. 12 zeigt eine durch Kalzit teilweise verdrängte Claritpartie des genannten Flözes, wobei das Karbonat zwar ein Sclerotium durchtrümmert, eine widerstandsfähigere doppeltgekannte Pilzspore jedoch unbeschädigt einschließt. Ähnliche, stark von Kalzit durchtrümmerte Vitritpartien beschreibt Asai (15) von der Grube Sunagawa aus dem Ishikarirevier Japans. Diese fiederig-feinstengligen Kalzitudurchtrümmierungen von Kohlenpartien sind sicher spätere epigenetische Bildungen als die oben erwähnten feinfaserigen Verkalkungen und torfsideritähnlichen Mineralisierungen der japanischen Tertiärkohle.

Die japanischen Tertiärkohlen sind im allgemeinen schwefelarm, das heißt, sie enthalten im Durchschnitt etwa 0,3–0,8% Schwefel. Wie die Zahlentafel 1 zeigt, gibt es darunter jedoch auch Ausnahmen mit Schwefelgehalten von über 3%, und zwar sind dies die Kohle des Flözes Honso der Zeche Yoshima, Jooban-Revier und die Miikekohle, Kyushu. Bei der erstgenannten Kohle findet der hohe Schwefelgehalt nach dem mikroskopischen Untersuchungsbefund durch den reichlich eingestreuten Pyrit seine Erklärung wie Taf. XXIX, Abb. 13 erkennen läßt. Hier erscheinen zahlreiche starkreflektierende feinstkörnige Pyritaggregate mit hohem Relief vorwiegend in Claritpartien neben Pollen, Kutikulen, Resinit und Sklerotinitresten über die ganze Kohle verstreut. Die Kohle von Miike, Kyushu zeigte eigenartige matte Streifen, die rein äußerlich betrachtet eine gewisse Ähnlichkeit mit den als „Quarzlagen“ (3, 4, 5) bekannten Flözverkieselungen besaßen. Die Anschliffbilder ließen tatsächlich auch erkennen, daß diese streifenförmigen Partien durch Mineraleinlagerungen hervorgerufen wurden. Die ein-

gelagerte Mineralsubstanz erschien im Anschliffbild zwar ebenfalls grau und in den üblichen linsenförmigen Kristallaggregaten ganz ähnlich wie neugebildeter Quarz. Die einzelnen Kristalle besaßen jedoch ein niedrigeres Relief, leistenförmige Querschnitte und waren häufig verzwilligt. Diese Merkmale und der bei der chemisch quantitativen Analyse gefundene hohe Gehalt an  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_3$  im Glührückstand dieser matten Lagen (s. Zahlentafel 2) lassen erkennen, daß es sich hier um Einlagerungen von Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) handelt, die hier insbesondere gern claritische Kohlenpartien der Miikekohle in fingerdicken Lagen von ziemlich gleichbleibender Mächtigkeit durchsetzen und dann zum Teil ihren hohen Aschengehalt mit bedingen. Derartig fein mit Kohle verwachsene Gipsaggregate scheinen verhältnismäßig selten zu sein und sind weitgehend auf jüngere Kohlen beschränkt. In paläozoischen Kohlen findet sich Gips lokal mitunter in starken Anreicherungen Sprungklüfte in der Kohle ausfüllend unter anderen in der Nähe von Porphyrkontakten des Waldenburger Beckens in Niederschlesien.

Der Phosphorgehalt der zur Untersuchung vorliegenden japanischen Tertiärkohlen bewegte sich ebenfalls in normalen Grenzen (0,01—0,1%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), wie aus Zahlentafel 1 zu ersehen ist. Lediglich die Kohle des Juhasshakuflozes der Zeche Takashima machte dabei eine Ausnahme. Sie enthielt 0,85%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Bei der mikroskopischen Untersuchung konnten in dieser Kohle wiederholt jene charakteristischen knöllchenförmigen Mineraleinlagerungen (Taf. XXX, Abb. 16) in größeren Ansammlungen beobachtet werden, wie sie ähnlich schon vor einigen Jahren in der Kohle gewisser Flöze des Ruhrkarbons (16) im Westfal A als Kristallaggregate von hier authigen gebildetem Fluorapatit ( $\text{Ca}_5\text{F} [\text{PO}_4]_3$ ) und somit als Träger der höheren Phosphorgehalte erkannt wurden. Kürzlich konnten ähnliche Apatitknöllchen mit den kennzeichnenden Formen und bisweilen mit Hohlräumen im Innern in der tertiären Kohle von Rio Turbio, Süd-Patagonien beobachtet werden.

Auf Grund vorstehender Untersuchungsergebnisse kann somit zusammenfassend festgestellt werden, daß in den Tertiärkohlen Japans folgende Minerale angetroffen wurden:

Quarz, Illit, Kaolinit, Zirkon, Pyrit (mit Markasit), Kupferkies, Bleiglanz, Siderit, Kalzit, Gips, Apatit (vgl. Zahlentafel 1). Diese Zusammenstellung ist keineswegs als erschöpfend zu betrachten, sondern bezieht sich lediglich auf Anschliffbeobachtungen in den vorliegenden Kohlenproben. Trotzdem zeigt dieser Befund, daß es im wesentlichen die gleiche Mineralgesellschaft ist, die auch in den Kohlen der übrigen älteren Formationen vorkommt, deren mengenmäßiges Auftreten aber mehr oder weniger nur durch besondere fazielle Unterschiede gesteuert zu werden scheint.

### Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe von zwölf japanischen Kohlenproben der Tertiärformation untersucht und ihre Mineralführung festgestellt. Sie ist rein mineralogisch betrachtet im wesentlichen die gleiche wie die von Kohlen älterer Formationen. Bemerkenswert war die Auffindung einer Tonsteinlage in oligozäner Kohle und damit die Feststellung des bisher geologisch jüngsten Kohlentonsteinvorkommens überhaupt, das Erscheinen eines Zirkonkristalls mit radioaktivem Kontakthof in eo-oligozäner Kohle sowie lagenförmig unmittelbar in eozäne Kohle eingelagerte Aggregate von Gipskristallen und von authigenem Apatit.

### Schrifttum

1. Asai, K., and Tanno, H., Proposal to the nomenclature of coal petrology in the tertiary coal of Japan. Proceedings of the International Committee for Coal Petrology Nr. 2 (1956), S. 77—80.
2. Fritzsche, C. H., und Fettweiß, F., Eindruck aus dem japanischen Steinkohlenbergbau. Glückauf 91 (1955), S. 1—23.
3. Hoehne, K., Die Quarzlage im Flöz Kreftenscheer 2 der Eßköhlenschichten des Ruhrkarbons — eine Flözverkieselung. Geologie 3 (1954), S. 3—27.
4. —, Zur Genese von Quarzlagen und ähnlichen Bildungen in Kohlenflözen des Ruhrkarbons. Chem. d. Erde 17 (1954), S. 63—72.
5. —, Zur Neubildung von Quarz und Kaolinit in Kohlenflözen. Chem. d. Erde 18 (1956), S. 235—251.
6. —, Zur Entstehungsgeschichte der Flözverkieselungen in den unterrotliegenden Steinkohlen von Stockheim in Oberfranken und Manzbach in Thüringen. Geologie 6 (1957), H. 8, S. 806—836.
7. Hoffmann, H., und Hoehne, K., Die allochthone Permkohle von Stockheim/Oberfranken und die Driftkohlen der Gondwanaformation Australiens, Indiens und Südafrikas. Proceedings of the International Committee for Coal Petrology 2 (1956), S. 62—65.
8. Schüller, A., Zur Nomenklatur und Genese der Tonsteine. N. Jahrb. Min. Mh. 5 (1951), S. 97—109.
9. Schüller, A., und Hoehne, K., Monographie der Saartonsteine, Teil I. Geologie 5 (1956), S. 695—755.
10. Schüller, A., Die Kaolinisierung von Feldspat und Glimmer in den Tonsteinen. Chem. d. Erde 18 (1956), S. 47—55.
11. Hoehne, K., Zirkonkristalle in Kohlenflözen. Chem. d. Erde 19 (1957), S. 38—50.
12. Bubnoff, S. von, Einführung in die Erdgeschichte. Akademie-Verlag, Berlin 1956, 3. Auflage.
13. Teichmüller, M., Versteinerte Torfe und die aus ihnen entstandenen Kohlen im Auflicht und Durchlicht. In: Freund, H., Handbuch der Kohlenmikroskopie in der Technik, Umschau-Verlag, Frankfurt/M. 1952.
14. Hoehne, K., Auffindung strukturzeigender Siderithölzer in Flözen der mittleren Fettkohlen- sowie der unteren Gasflammkohlengruppe Westfalens. Glückauf 87 (1951), S. 977—983.
15. Asai, K., Zur Petrographie japanischer Kohlen. Proceedings of the International Committee for Coal Petrology 1 (1954), S. 51—57.
16. Hoehne, K., Zur Ausbildung und Genese der Kohlentonsteine im Ruhrkarbon. Chem. d. Erde 17 (1954), S. 7—28.

Dr. Karl Hoehne, Völklingen/Saar, Parkhausweg 37.

## Tafelerklärung

## Tafel XXIII

Abb. 1. Neugebildeter Quarz (grau, hohes Relief) feinste Kohlenpartikeln (weiß) einschließend. Verkiezelung im Vitrit von Flöz Itsudan der Zeche Okinoyama, Ube-Revier. Anschliff:  $v = 170$ .

Abb. 2. Streifenförmige Einlagerungen von Quarz (grau, hohes Relief) und teils wurmförmigen (unten links), teils prismatischen Kaolinitkristallen (grau) im Clarit, der in vitritischer Grundmasse (weißlich) neben Pollen (dunkel) und Resinitkörnern (hellgrau) sowie Inertinitresten (weiß) drei vierfach gekammerte Pilzsporen zeigt. Kohle aus Flöz Nanakoo der Zeche Oohama, Ube-Revier. Anschliff:  $v = 170$ .

## Tafel XXIV

Abb. 3. Wurmförmiger Kaolinitkristall mit deutlich erkennbarer Spaltbarkeit parallel zur Basisfläche in kutikulen- und pollendurchsetztem Clarit neben feinkörnigen Kristallaggregaten von Pyrit (weiß, stark reflektierend). Mike-Kohle, Kyushu. Anschliff unter Öl:  $v = 700$ .

Abb. 4. Feinstkörnige Kaolinitgrauen (dunkel) in vitritisch-claritischer Kohle (weiß). Partie eines Kohlentonsteins aus Flöz Honso der Zeche Yoshima, Joban-Revier. Anschliff unter Öl:  $v = 272$ .

## Tafel XXV

Abb. 5. Kohlentonstein (dunkel) mit teilweise in Auflösung begriffenen wurmförmigen und prismatischen Kaolinitkristallen in feinstkörniger Kaolinitgrundmasse neben splitterförmigen Quarzen (weiß) in claritischer Kohle (hell). Flöz Honso, Yoshima. Anschliff:  $v = 170$ .

Abb. 6. Mit feinstkörniger Kaolinitsubstanz durchsetzte vertonte vitritische Zellgewebe. Randpartie des Kohlentonsteins in Flöz Honso, Yoshima. Anschliff unter Öl:  $v = 272$ .

## Tafel XXVI

Abb. 7. Von Kaolinitsubstanz durchtränkte vitritische Zellgewebe. Links unten ähnliche Zellraumfüllungen von Quarz (dunkelgrau, hohes Relief), rechts daneben solche von Karbonat (heller, mit Bireflexion). Flöz Niban, Zeche Sunagawa, Ishikari-Revier. Anschliff unter Öl:  $v = 272$ .

Abb. 8. Feinstkörnige Kaolinitgrundmasse (grau) durchsetzt von vitritischen Konlenschlieren (heller grau) und einem blastisch gewachsenem Kristall von Kupferkies (weiß) mit dreieckigem Tetraederquerschnitt; darüber als „Gespenst“ ein dunkler, fast völlig aufgelöster Kaolinitkristall mit noch schwach erkennbarer Spaltbarkeit. Partie des Tonsteins in Flöz Honso, Yoshima. Anschliff unter Öl:  $v = 272$ .

## Tafel XXVII

Abb. 9. Mineralisierte Claritpartie aus dem Flöz Itsudan, Okinoyama, mit im Umriß dreieckförmigem Zirkon (weiß) vom Typ des Malakon. Dieser hat die umgebende Kohle durch radioaktive Strahlung in einen höheren Inkohlungsgrad umgewandelt. Beim linken Bilde (a) wurde auf die Umgebung, beim rechten (b) auf die im Anschliff (Reliefschliff!) buckelförmig hervortretende Zirkonpartie scharf eingestellt. Im Clarit neben Kutikulen und Pollen (dunkel) Reste von Sklerotien und Pilzsporen (weiß) sowie hier unter Ölimmersion als dunkle Löcher erscheinende Quarze. Anschliff unter Öl:  $v = 700$ .

Abb. 10. Durch feinfaserigen Kalzit (weiß) mineralisierte Claritpartie (dunkel) mit in der Bildmitte schwach erkennbarem Sclerotium. Kohlenverdrängung in Flöz Oose Goshaku der Zeche Emukae, Sasebo-Revier. Anschliff unter Öl: gekreuzte Nicols:  $v = 272$ .



## T a f e l X X V I I I

Abb. 11. Konkretionäres Knöllchen von Siderit mit eingebetteter und teilweise resorbierter Sklerotie sowie Pilzsporen und noch schwach erkennbaren Kutikulen und Pollen im Clarit des Flözes Honso Hashshaku der Zeche Yuubari, Ishikari-Revier. Anschliff unter Öl:  $v = 272$ .

Abb. 12. Von stengligem Kalzit (dunkel und heller) durchtrümmerte Claritpartie mit teilweise verdrängten Sklerotien (weiß) und doppelt gekammerter Pilzspore. Das Karbonat läßt infolge von Bireflexionserscheinungen bereits in Luft, — und hier in Ölimmersion noch deutlicher — Korngrenzen erkennen. Flöz Nanakoo, Oohama. Anschliff unter Öl:  $v = 272$ .

## T a f e l X X I X

Abb. 13. Von Pyrit (weiß, hohes Relief) in feinstkörnigen Kristallaggregaten durchsetzter, dünngepackter Clarit. Als Gefügebestandteile des Clarits erscheinen hier in der vitritischen Grundmasse (grau) Resinitkörner (heller und dunkler grau), Kutikulen und Pollen (dunkel) sowie Sklerotien (weiß). Flöz Honso, Yoshima. Anschliff unter Öl:  $v = 272$ .

Abb. 14. Im Umriß linsenförmige Einlagerungen von Gips (grau) in vitritisch-claritischer Kohle (heller). Miike-Kohle, Kyushu. Anschliff:  $v = 170$ .

## T a f e l X X X

Abb. 15. Leistenförmige, teilweise verzwilligte Gipskristalle (grau) zu Aggregaten geschart im Clarit (hell). Miike-Kohle, Kyushu. Anschliff:  $v = 170$ .

Abb. 16. Knöllchenförmige Aggregate von Apatit, authigen gewachsen im Clarit des Flözes Juhasshaku der Zeche Takashima. Anschliff:  $v = 170$ .

[Aus dem Landw.-Chem. Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena  
(Direktor: Prof. Dr. G. M i c h a e l).]

## Weitere Untersuchungen über den Bindungszustand des Fluors in einigen landwirtschaftlich wichtigen Böden

Von **W. Jahn-Deesbach**, Berlin

Mit 3 Abbildungen im Text

Der auffallend große Mangel an pflanzenaufnehmbarer Phosphorsäure bei hohem Gesamtposphorsäuregehalt der Böden des Thüringer Muschelkalkes im Gegensatz zu den Böden des angrenzenden Buntsandsteins mit einem weit geringeren Gesamtposphorsäuregehalt war Anlaß zu einer früheren Arbeit gewesen, über deren Ergebnisse in dieser Zeitschrift bereits berichtet wurde (7). Es ist damals untersucht worden, inwieweit Fluor durch Bildung von schwerstlöslichem F-Apatit zur Festlegung der Phosphorsäure beiträgt. Die Untersuchungen an typischen Muschelkalk- und Buntsandsteinböden, in deren einzelnen Korngrößenfraktionen der Gehalt an F,  $P_2O_5$ ,  $CaCO_3$  und Glimmer sowie der  $F/P_2O_5$ -Quotient bestimmt wurden, ergaben, daß in allen Fällen nur etwa 10% des vorhandenen F in Form von Apatit vorliegen kann, der Gesamt-Fluorgehalt also größenordnungsmäßig immer ausreichen würde, um sämtliche vorhandene und durch Düngung zugeführte Phosphorsäure festzulegen.

In welchem Ausmaße nun tatsächlich eine derartige Festlegung der Phosphorsäure in Form von mehr oder weniger stark F-haltigen Apatiten möglich ist, das hängt jedoch sehr von der Reaktionsfähigkeit, also der Löslichkeit der Fluorverbindungen im Boden ab.

Bei den früheren Untersuchungen (1) zeigte sich ein grundsätzlicher Unterschied: In den Buntsandsteinböden ergab sich eine weitgehende Parallelität zwischen Gesamt-Fluorgehalt und Gehalt an Absehlämbbarem; in den Muschelkalkböden war eine derartig klare Abhängigkeit nicht feststellbar. Aus diesen Befunden konnte geschlossen werden, daß der hauptsächliche Fluorträger in den Ca-armen Buntsandsteinböden die Glimmer sind, daß in den Ca-reichen Muschelkalkböden — mit etwa fünfmal höherem Gesamt-F-Gehalt — aber Ca-Verbindungen des Fluors, insbesondere Fluorit, als weitere wichtige

Fluorträger hinzukommen, so daß es hier zu einer verstärkten Phosphorsäure-Festlegung kommen kann.

Zur Ergänzung und weiteren Vertiefung jener Erkenntnisse wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, direkt das praktische unlösliche (Glimmer gebundene) Fluor und das leichter lösliche (an Ca gebundene) Fluor getrennt zu bestimmen. Dies war deshalb wichtig, weil den Glimmern infolge ihrer hohen Resistenz gegenüber der Verwitterung als Lieferant von F-Ionen im wesentlichen keine Bedeutung zukommt, während die leichter löslichen Ca-Verbindungen des Fluors in Gegenwart ausreichender Mengen an Ca-Ionen durchaus die Voraussetzung für eine Festlegung der Phosphorsäure zu schwerstlöslichem Hydroxyl-Fluor-Apatit bieten. [Über die Beziehungen zwischen Fluor im Boden und in Wässern siehe bei (4).] Auch für die Phosphorsäure wurde eine Unterteilung in anorganisch und organisch gebundene vorgenommen, da für die Apatitbildung zunächst nur erstere in Betracht kommt. Die Untersuchungen wurden auf eine Reihe weiterer Böden — vor allem auch auf Schwarzerden — ausgedehnt.

### Entwicklung einer Methode zur getrennten Bestimmung von Glimmer- und Ca-gebundenem Fluor

Wie an anderen Stellen (1; 3) ausführlich beschrieben, wurde die zu analysierende Bodenprobe zum Aufschluß der F-Verbindungen einer Wasserdampfdestillation mit Schwefelsäure (1 : 1) bei 165° C im Ölbad und nach dem Eindampfen des Destillates einer weiteren Perchlorsäuredestillation bei nur 130° C unterworfen, um den Übergang von  $\text{SO}_4$ -Ionen und von Zersetzungsprodukten der Perchlorsäure in das Zweitdestillat zu vermeiden. In letzterem wurde dann F mit Thoriumnitrat gegen Alizarin titriert (Bildung eines Alizarinfarblackes am Umschlagspunkt). Es soll an dieser Stelle nur noch erwähnt werden, daß entgegen den damaligen Befunden und den von anderer Seite angegebenen keine Beeinflussung des Titrationswertes, also des Verbrauches an Thoriumnitrat durch die Destillationen, eintrat und infolgedessen die Standardkurven von NaF-Lösungen mit und ohne vorangehende Destillation sich deckten. Diese Faktoren werden jedoch sicherlich von der Reinheit der verwendeten Reagenzien entscheidend beeinflußt. Auf eine Kontrolle wird deshalb von Fall zu Fall nicht verzichtet werden können.

Im folgenden werden zunächst die verschiedenen Aufschlußverfahren an reinen Mineralien und im Boden beschrieben. Auf dieser Grundlage ist dann die neue Methode zur getrennten Bestimmung der leichter und schwerer löslichen F-Verbindungen entwickelt worden.

Um festzustellen, wie sich reines  $\text{CaF}_2$  bei den Destillationen verhält, wurde wie folgt vorgegangen [nähere Angaben siehe bei (3)]:

Kleine Proben (20—50 mg)  $\text{CaF}_2$  wurden einerseits einmal mit 20 ccm  $\text{HClO}_4$  (60 proz.) im Wasserdampfstrom bei 130° C destilliert.

(Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  zur Probe, um evtl. entstehende Cl-Ionen am Übergang ins Destillat zu hindern.)

Andererseits wurden gleiche Proben mit 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) bei  $165^\circ\text{C}$  destilliert (und das Destillat anschließend der oben beschriebenen  $\text{HClO}_4$ -Destillation unterworfen).

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse einfacher und doppelter Destillation in Tab. 1 zeigt, daß eine einfache Destillation mit 60 proz.  $\text{HClO}_4$  bei  $130^\circ\text{C}$  bereits alles Fluor aus  $\text{CaF}_2$  austreibt.

Destillationsversuche mit Apatiten (Kola-Apatit und weicherdiges Algierphosphat) führten zu ähnlichen Ergebnissen: Auch hier wurde durch einfache  $\text{HClO}_4$ -Destillation die gleiche Menge an Fluor gefunden wie durch kombinierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HClO}_4$ -Destillation (siehe Tab. 1).

Tab. 1. Fluorbestimmungen in  $\text{CaF}_2$  und Apatiten durch einfache und doppelte Destillation

(Fluorgehalt in % der Einwaage)

Art der Substanz	theoret. F-Gehalt	gefundener F-Gehalt	
		bei einfacher Destillation	bei doppelter Destillation
$\text{CaF}_2$ (pa, Merck) <sup>1)</sup> . . . . .	48,8	45,0	45,0
dasselbe . . . . .	48,8	45,5	45,0
Kola-Apatit . . . . .		3,22	3,23
Kola-Apatit . . . . .		3,25	3,15
Kola-Apatit . . . . .		3,10	3,26
Algier-Phosphat . . . . .		3,05	3,10
Algier-Phosphat . . . . .		3,10	3,12
Algier-Phosphat . . . . .		3,08	3,10

<sup>1)</sup> Substanz wahrscheinlich nicht ganz trocken.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die einfache  $\text{HClO}_4$ -Destillation bei  $130^\circ\text{C}$  ausreicht, um das in  $\text{CaF}_2$  und Apatiten gebundene Fluor austreiben und bestimmen zu können.

Als Vertreter der dritten Gruppe der Fluorträger des Bodens wurde nunmehr ein Glimmermineral untersucht. Es wurde zu diesem Zwecke mit einer Eisenfeile ein Teil des Minerals abgefeilt und der Feilenstaub durch ein 0,2-mm-Sieb abgesiebt. Diese unter 0,2 mm großen Teile wurden wiederum der einfachen und der doppelten Destillation unterworfen. Dabei gab dieses Glimmermineral folgende Fluormengen ab:

Bei  $\text{HClO}_4$ -Destillation ( $130^\circ\text{C}$ ) 140 mg F/100 g Einwaage,

bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation ( $165^\circ\text{C}$ ; dann  $\text{HClO}_4$ ,  $130^\circ\text{C}$ ) 625 mg F/100 g Einwaage.



Zwei weitere Destillationen unter nochmaligem Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu den bereits behandelten Glimmerrückständen setzten zusammen nochmals 400 mg F/100 g Glimmer in Freiheit.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich erkennen, daß die Glimmerminerale bei einer einfachen  $\text{HClO}_4$ -Destillation ihr Fluor nur zu einem geringen Teil abgeben, sicherlich nur das an oder nahe der Oberfläche sitzende. Dabei ist zu bedenken, daß es sich bei dem hier verwendeten Glimmer um Teilchen mit frischen Oberflächen handelt, die ihr Fluor an diesen noch vollständig enthalten und bei der Destillation auch abgeben. Es erscheint die Annahme berechtigt, daß die Glimmerminerale im Boden, die ja nicht diese frischen Bruchflächen haben, bei der einfachen  $\text{HClO}_4$ -Destillation einen noch geringeren Anteil ihres Gesamtfluors abgeben, vielleicht nur 5 bis höchstens 10%. — Andererseits wird aus den Ergebnissen aber auch deutlich, daß selbst die Destillation mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $165^\circ\text{C}$  das Fluor der Glimmer nicht vollständig erfaßt. Es sind mehrere Destillationen nötig, um Fluor weitgehend aus den Glimmern auszutreiben; dabei wird natürlich die Größe der Glimmerteilchen eine entscheidende Rolle spielen.

Anschließend wurde noch der Versuch unternommen, das Fluor der Glimmer mit einer Destillation nach vorherigem Aufschluß mittels einer Alkalischemelze zu erfassen. Die dabei erhaltenen Werte lagen zwar in einzelnen Fällen bis zu 50% über den Werten der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation, die Parallelen schwankten aber sehr stark und lagen in der Mehrzahl nicht höher als die Werte der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation (siehe Tab. 2):

Tab. 2. Festgestellter Fluorgehalt im Glimmer  
(in mg F/100 g Glimmer)

Methodik	
$\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation bei $165^\circ\text{C}$	620
	625
	630
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ -Aufschluß, anschließend $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation bei $165^\circ\text{C}$	600
	630
	610
	850
	710
	620
	625

Diese starken Schwankungen innerhalb der Parallelen sind wahrscheinlich auf die Anwesenheit der beim Alkaliaufschluß entstehenden kolloidalen Kieselsäure zurückzuführen, die nach verschiedenen Autoren (2; 6) das vollständige Übergehen des Fluors unmöglich macht. Aber selbst nach Abscheiden der  $\text{SiO}_2$ , wie es von Gericke und Kurmies (2) vorgeschlagen wird [Ausfällen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ], konnten

keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden, weil wahrscheinlich F durch Absorption oder ähnliche Vorgänge verlorenging. Bei stark kalkhaltigen Böden wird die  $\text{SiO}_2$ -Abscheidung weiter kompliziert. Der Alkaliaufschluß erscheint demnach als nicht brauchbar, besonders wenn es sich um die F-Bestimmung in sehr unterschiedlichen oder Ca-reichen Böden handelt.

Um nun zu prüfen, inwieweit das gesamte F eines natürlichen Bodens durch die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation erfaßt wird, wurden Parallelversuche mit einem ziemlich tonreichen,  $\text{CaCO}_3$ -freien Boden durchgeführt, die folgende Ergebnisse erbrachten:

- |   |                        |
|---|------------------------|
| 1. $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation bei $165^\circ \text{C}$ | 25,0 mg F/100 g Boden, |
| 2. $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation bei $165^\circ \text{C}$ | 2,5 mg F/100 g Boden,  |
| 3. $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation bei $165^\circ \text{C}$ | 1,0 mg F/100 g Boden.  |

Die einmalige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation bei  $165^\circ \text{C}$  reicht also — besonders bei tonreichen Böden — nicht ganz aus, um das gesamte Fluor restlos zu erfassen. (Die in dieser Arbeit angegebenen Werte für „Gesamt-F“ und „Glimmer-F“ sind demnach etwas zu niedrig. Da dieses schwerstlösliche „Rest-F“ jedoch keine entscheidende Rolle in den hier zur Erörterung stehenden Problemen spielt, ist auf seine Bestimmung verzichtet worden. Dadurch ist die Analyse einfach und für Serienbestimmungen brauchbar geblieben, ohne daß andererseits der Wert der erzielten Ergebnisse wesentlich geschmälert wurde.)

Nach den an reinen Mineralien ausgeführten Untersuchungen löst also eine einfache  $\text{HClO}_4$ -Destillation bei  $130^\circ \text{C}$  die Fluorverbindungen des Kalziums vollständig, aus den Glimmermineralien aber nur einen Bruchteil des Fluors heraus. Eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation bei  $165^\circ \text{C}$  dagegen erfaßt auch den größten Teil des Glimmer-Fluors, so daß damit in gewissen Grenzen eine Möglichkeit zur Abtrennung des Kalzium-Fluor-Anteiles vom sehr viel fester gebundenen Glimmer-Fluor-Anteil gegeben sein mußte. Vorversuche an zwei sehr unterschiedlichen Böden brachten schließlich einen weiteren Hinweis in dieser Richtung: Ein schwerer Schieferverwitterungs-Lehm, der kein freies  $\text{CaCO}_3$  enthielt, gab bei einfacher  $\text{HClO}_4$ -Destillation nur ca. 3% des durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation bei  $165^\circ \text{C}$  bestimmten Fluors ab, ein kalkhaltiger Lößuntergrund aber über 40%! Das stimmte gut überein mit unseren früheren Befunden (1; 7), daß das Fluor in den kalkarmen bzw. kalkfreien Böden in erster Linie im Glimmer vorliegt, daß aber in den kalkreichen Böden außerdem  $\text{CaF}_2$  und Apatit eine entscheidende Rolle spielen.

Um bei der Bestimmung des „Ca-F“ die Glimmersubstanzen möglichst wenig anzugreifen, wurde auch versucht,  $\text{CaF}_2$  und Apatite durch kurzes Kochen mit 50 ml 2 n  $\text{HCl}$  + 3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus dem Boden herauszulösen. Der so behandelte Rückstand wurde dann der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Destillation unterworfen, um das zurückgebliebene „Glimmer-F“ zu

bestimmen. Aus der Differenz zwischen „Gesamt-F“ und „Glimmer-F“ wurden die Werte für „Kalzium-F“ bestimmt. Die so erzielten Werte für „Ca-F“ unterschieden sich nicht wesentlich von den durch einfache  $\text{HClO}_4$ -Destillation ermittelten, so daß die einfachere  $\text{HClO}_4$ -Destillation für die Bestimmung des „Ca-F“ beibehalten wurde.

Aus diesen Voruntersuchungen ergab sich folgende Methodik:

Zur Bestimmung des „Ges.-F“ („Glimmer-F“ + „Ca-F“) wurde der schon an früherer Stelle (1) beschriebene Aufschluß durch Schwefelsäuredestillation bei  $165^\circ \text{C}$  und die anschließende Destillation mit Perchlorsäure bei  $130^\circ \text{C}$  beibehalten.

Zur getrennten Erfassung des „Ca-F“ wurde der Boden nur einer Destillation mit Perchlorsäure (60 proz.) bei  $130^\circ \text{C}$  unterworfen. Damit wird das F der Ca-Verbindungen und Glimmeroberflächen, also das in leichter löslichen Bindungen vorliegende Fluor erfaßt.

Die Werte für das resistente, in normalen Ackerböden unbewegliche „Glimmer-F“ ergaben sich aus der Differenz von „Ges.-F“ und „Ca-F“.

Innerhalb der „Ca-F“-Fraktion wurde der mögliche Apatit-gebundene F-Anteil aus dem Quotienten „Ca-F“ / „anorg. geb.  $\text{P}_2\text{O}_5$ “ errechnet. Dafür wurden die Untersuchungen von Rathje (8) über die Löslichkeitsgleichgewichte von Hydroxyl-Fluor-Apatit zugrundegelegt, nach denen sich im wässrigen Medium Hydroxyl-Fluor-Apatite bilden, die bis zu 70% aus Fluor-Apatit bestehen. Reiner Fluor-Apatit oder Mischapatite mit mehr als 70% Fluor-Apatit-Anteil sollen unter den Verhältnissen des Bodens nicht beständig sein (8). Für die Festlegung von 100 Teilen  $\text{P}_2\text{O}_5$  in die im Boden mögliche schwerstlösliche Apatitform mit 70% Fluor-Apatit sind danach ca. 6,2 Teile F nötig, das entspricht einem Wert von 0,062 für den Quotienten „Ca-F“ / „anorg. geb.  $\text{P}_2\text{O}_5$ “.

## Über den Bindungszustand des Fluors und dessen Bedeutung für die Festlegung der Phosphorsäure in verschiedenen Böden

### a) Kurze Charakterisierung der Böden<sup>1)</sup>

Boden I: 500 m nördlich Butteltstätt; Haferstoppehn

Nordthüringer Schwarzerde

- |       |           |  |
|-------|-----------|--|
| $A_1$ | 0—30 cm:  | Feinhumoser, braunschwarzer Lehm, gut krümelnd; pH = 7,8   |
| $A_2$ | 30—50 cm: | Etwas dunkler und dichter als $A_1$ , aber noch krümelnd, mit Ca-Konkretionen durchsetzt; pH = 7,5 |
| C     | ab 50 cm: | Gelbbrauner Löß; pH = 7,8  |

<sup>1)</sup> Die Entnahme der deutschen Schwarzerde-Proben geschah unter Leitung des hiesigen Landesgeologen, Herrn Prof. Dr. W. H o p p e, dem auch an dieser Stelle besonders gedankt wird.

Boden II: 1 km nördlich Olvenstedt (b. Magdeburg); Getreidestoppeln

Börde-Schwarzerde

- A<sub>1</sub> 0—30 cm: Dunkelbrauner, humoser Lehm, gut krümelnd, feinporös; pH = 7,8  
 A<sub>2</sub> 30—55 cm: Schwarzbrauner Lehm, fester als A<sub>1</sub>, humos und gut krümelnd; pH = 7,85  
 C ab 55 cm: Gelbbrauner Löß, schwach sandig; pH = 8,1

Boden III: Bei Ivanovice, Bezirk Vyskow (CSR), entnommen

Hanna-Schwarzerde

- A<sub>1</sub> 0—20 cm: Dunkelbrauner, humoser Lehm; pH = 7,0  
 A<sub>2</sub> 40—50 cm: Dunkelbrauner, schwach humoser Lehm; pH = 6,9  
 C ab 80 cm: Lößartiger Lehm, stark kalkhaltig; pH = 7,9

Boden IV: Bei Charkow (Ukraine) entnommen

Ukrainische Schwarzerde

- A<sub>1</sub> 0—20 cm: Schwarzbrauner, stark humoser Lehm, karbonatfrei; pH = 5,8  
 A<sub>2</sub> 20—40 cm: Wie A<sub>1</sub>; pH = 6,0  
 C Beschreibung liegt nicht vor

Boden V: 1,5 km südwestlich Buttstädt an Fernverkehrsstraße 85; Getreidestoppeln

Keuper-Schwarzerde

- A<sub>1</sub> 0—20 cm: Grauschwarzer, schwachtoniger Lehm, mäßig krümelnd, humos; pH = 7,5  
 A<sub>2</sub> 20—40 cm: Wie A<sub>1</sub>; nicht ganz so humos; pH = 7,6  
 A/C 40—55 cm: Dunkelgrauer, toniger Lehm, durchsetzt mit kleinen Dolomitbrocken;  
 C ab 55 cm: Gelber Dolomit und Dolomitmergel (Grenz-dolomit des unteren Keupers); pH = 8,4

Boden VI: 1 km südlich Artern im Ried; Getreidestoppeln

Ried Artern<sup>1)</sup>

- A<sub>1</sub> 0—30 cm: Schwarzer, humoser, gut krümelnder, schwach feinsandiger Lehm; pH = 7,2  
 A<sub>2</sub> 30—70 cm: Schwach humoser Lehm, Sandgehalt stärker als A<sub>1</sub>; pH = 7,3  
 C(C) 70—90 cm: Grauer toniger Feinsand, fest gelagert, vereinzelt Muschelkalkbröckchen; pH = 8,2

Boden VII: Bei Gebesee, nahe Vehra (Unstrutau); Raps

Ried Straußfurt<sup>1)</sup>

- A 0—60 cm: Schwarzer humoser Lehm, krümelnd, schwach porös; pH = 7,4  
 A/C 60—80 cm: Schwarzgelb marmorierter Lehm

<sup>1)</sup> Bei den Böden VI (Ried Artern) und VII (Ried Straußfurt) handelt es sich um keine eigentlichen Riedböden, sondern um schwarzerdeähnliche Böden, die in ehemaligen Riedlagen entstanden sind.



C<sub>1</sub> 80—100 cm: Gelber toniger Lehm, dicht gelagert, gelbfleckig durch zeitweiligen Grundwassereinfluß; pH = 7,8

**Boden VIII:** Aus dem Gebiet des oberen Schwarzatales entstanden aus Tonschiefer-Lehm Verwitterung von silurischem Ton-Schiefer (Phycodenschichten); entnommen am Fuße eines Abhanges, aus einer Tiefe von 20—30 cm (zeitweise unter Grundwassereinfluß)

**Boden IX:** Aus der Flur Quirla bei Stadtroda in Thüringen; entnommen Mittlerer Buntsandstein (sm) auf einem Ackerrain aus einer Tiefe von 15—25 cm

**Boden X:** Aus der Flur Schöngleina — zwischen Stadtroda und Bürgel; Oberer Buntsandstein (so) entnommen auf Ackerland aus einer Tiefe von 25—35 cm

**Boden XI:** Aus der Umgebung von Jena (zwischen Steigerhaus und Mittlerer Muschelkalk (mm) Napoleonstein); entnommen auf Ödland aus einer Tiefe von 20—30 cm

**Boden XII:** Aus der Flur Cospeda bei Jena (unterhalb der Windmühle); Oberer Muschelkalk Nodenschicht (mo<sub>2</sub>) entnommen auf einem Ackerrain aus einer Tiefe von 15—25 cm (stagnierende Nässe)

## b) Der Bindungszustand des Fluors

Die in diesen Böden mit Hilfe der beschriebenen Untersuchungsverfahren erhaltenen Werte für „Gesamt-F“, „Ca-F“ und „Glimmer-F“ sind in Tab. 3 wiedergegeben; außerdem enthält die Tabelle die für diese Böden festgestellten Gehalte an CaCO<sub>3</sub> und an abschlämmbaren Teilen.

Die gefundenen Werte zeigen wiederum, daß der Bindungszustand des Fluors in den einzelnen Böden ein sehr unterschiedlicher ist und daß sich der Gehalt an „Gesamt-F“ und der an „Ca-F“ z. T. stark gegenläufig verhalten; aus dem „Gesamt-F“ des Bodens kann also nicht auf den Spiegel an löslichem bzw. aktivem Fluor geschlossen werden!

Die aufgeführten Zahlen bestätigen die schon früher in Muschelkalkböden gefundene auffallend hohe F-Konzentration, die mit 90 bis 110 mg „Ges.-F“/100 g Boden ein Vielfaches von dem der leichten Böden des Mittl. Buntsandsteins beträgt. Die in dieser Arbeit erstmals untersuchten Schwarzerdeböden liegen dazwischen. Die bei den Buntsandsteinböden gefundene Parallelität zwischen „Ges.-Fluor“ und Abschlämmbarem bzw. „Ges.-Fluor“ und Glimmer konnte für die Schwarzerdeböden nicht bestätigt werden. Ähnlich wie in den Muschelkalkböden tritt hier neben dem Glimmer noch ein zweiter wesentlicher Fluorträger in Abhängigkeit vom CaCO<sub>3</sub>-Gehalt auf.

Ordnet man nämlich die Böden nach steigendem „Ges.-F“-Gehalt (Abb. 1), so zeigt sich, daß sich bei gleichem „Gesamt-F“-Gehalt

Tab 3. Fluor,  $\text{CaCO}_3$  und Abschlämmbares in europäischen Schwarzerdeprofilen und mitteldeutschen Nichtschwarzerden

Nr.	B o d e n Name	„Ges.-F“ mg/100 g	„Ca-F“ % des „Ges.-F“		mg/100 g	„Glimmer-F“ % des „Ges.-F“		CaCO <sub>3</sub> %	Schluff + Ton %	Ton %
			mg/100 g	% des „Ges.-F“		mg/100 g	% des „Ges.-F“			
I	A <sub>1</sub> Nordthüringer Schwarzerde	29,0	6,5	22	22,5	78	0,7	51	16	
I	A <sub>2</sub>	29,0	6,0	21	23,0	79	0,7	52	15	
I	C	39,0	12,5	32	26,5	68	19,0	36	13	
II	A <sub>1</sub> Bürde-Schwarzerde	20,0	6,0	30	14,0	70	1,3	39	12	
II	A <sub>2</sub>	20,0	5,5	28	14,5	72	1,1	38	14	
II	C	24,0	10,0	42	14,0	58	15,0	37	7	
III	A <sub>1</sub> Hanna-Schwarzerde	26,5	5,0	19	21,5	81	0,1	50	20	
III	A <sub>2</sub>	26,5	4,0	15	22,5	85	0,0	51	20	
III	C	35,0	10,0	29	25,0	71	17,5	35	11	
IV	A <sub>1</sub> Ukrainische Schwarzerde	24,0	2,5	10	21,5	90	0,0	58	24	
IV	A <sub>2</sub>	26,0	4,0	15	22,0	85	0,0	54	24	
V	A <sub>1</sub> Keuper Schwarzerde	36,0	10,5	29	25,5	71	4,3	47	25	
V	A <sub>2</sub>	35,0	10,0	29	25,0	71	4,1	48	23	
V	C	50,0	20,0	40	30,0	60	68,0	21	12	
VI	A <sub>1</sub> Ried Artern	38,0	12,0	32	26,0	68	6,1	28	16	
VI	A <sub>2</sub>	39,0	14,0	36	25,0	64	8,9	28	15	
VI	C	46,0	19,0	41	27,0	59	34,0	19	9	
VII	A Ried Straußfurt	38,5	5,5	14	33,0	86	1,1	45	22	
VII	C	51,0	25,0	49	26,0	51	13,0	24	11	
VIII	Tonschiefer- Lehm	32,0	1,0	3	31,0	97	0,0	59	13	
IX	Mittlerer Buntsandstein	12,0	2,0	17	10,0	83	0,0	27	10	
X	Oberer Buntsandstein	55,0	14,0	26	41,0	74	1,5	79	50	
XI	Mittlerer Muschelkalk	110,0	35,0	32	75,0	68	39,0	55	40	
XII	Oberer Muschelkalk	93,0	5,0	5	88,0	95	1,26	84	64	

$\text{CaCO}_3$  und Abschlümmbares gegenläufig verhalten. Der „Gesamt-F“-Gehalt ist also abhängig von beiden Größen; Schwarzerde-Böden mit hohem „Gesamt-F“-Gehalt haben entweder auch einen hohen  $\text{CaCO}_3$ - oder einen hohen Tongehalt.

Die neuentwickelte Methode der getrennten Bestimmung von schwerer und leichter löslichem, von an Glimmer und an Ca gebundenem Fluor erlaubte es nun, diesen Zusammenhängen im einzelnen weiter nachzugehen und sie genauer zu definieren.

Aus der Tab. 3 geht hervor, daß in allen untersuchten Böden das „Glimmer-F“ zum weitaus größten Teil (im Mittel zu etwa 70–80%) am „Gesamt-F“-Gehalt beteiligt ist. Trotzdem ist — wie bereits festgestellt — eine positive Korrelation zwischen „Gesamt-F“ und Ab-

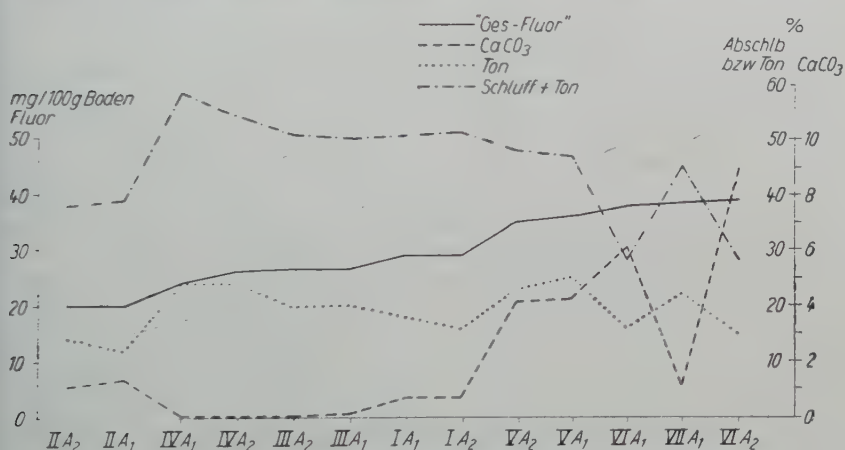


Abb. 1. „Gesamt-F“, Kalkgehalt und Abschlümmbares (Schwarzerdeböden).

schlümmbarem nicht gewährleistet. Dagegen weisen die in den Abb. 2 und 3 aufgetragenen Kurven für die Gehalte an „Glimmer-F“ und an Abschlümmbarem für alle untersuchten Böden eine deutliche Parallelität auf:

In den leichten Buntsandsteinböden mit nur 27% Abschlümmbarem sind auch nur 20 mg „Glimmer-F“ enthalten, im Röt mit 79%, im Mittleren Muschelkalk mit 55% und im Oberen Muschelkalk mit 84% Abschlümmbarem dagegen 41 mg, 75 mg und 85 mg „Glimmer-F“/100 g Boden. Alle Schwarzerdeböden liegen in ihrem F-Gehalt ziemlich einheitlich bei 20 mg, also zwischen diesen Extremen. Innerhalb der Profile bestehen im Gegensatz zum „Ca-F“ (s. unten) — keine ausgeprägten Unterschiede im Gehalt an „Glimmer-F“, ein weiteres Zeichen für dessen Resistenz und geringe Löslichkeit, die ihm keine Bedeutung für eine Lieferung von F-Ionen zur Festlegung der Phosphorsäure lassen.

Ein Maß für den Spiegel an leichter löslichem, reaktionsfähigem Fluor stellen die Zahlen für „Ca-F“ in Tab. 3 dar. Hier liefert der Mittlere Muschelkalk mit 35 mg „Ca-F“ die höchsten Werte.

Die Schwarzerdeböden mit 5–10 mg in ihren A-Horizonten nehmen wieder eine Mittelstellung ein, während der Mittlere Buntsandstein und der Tonschieferboden keine nennenswerten Mengen an „Ca-F“

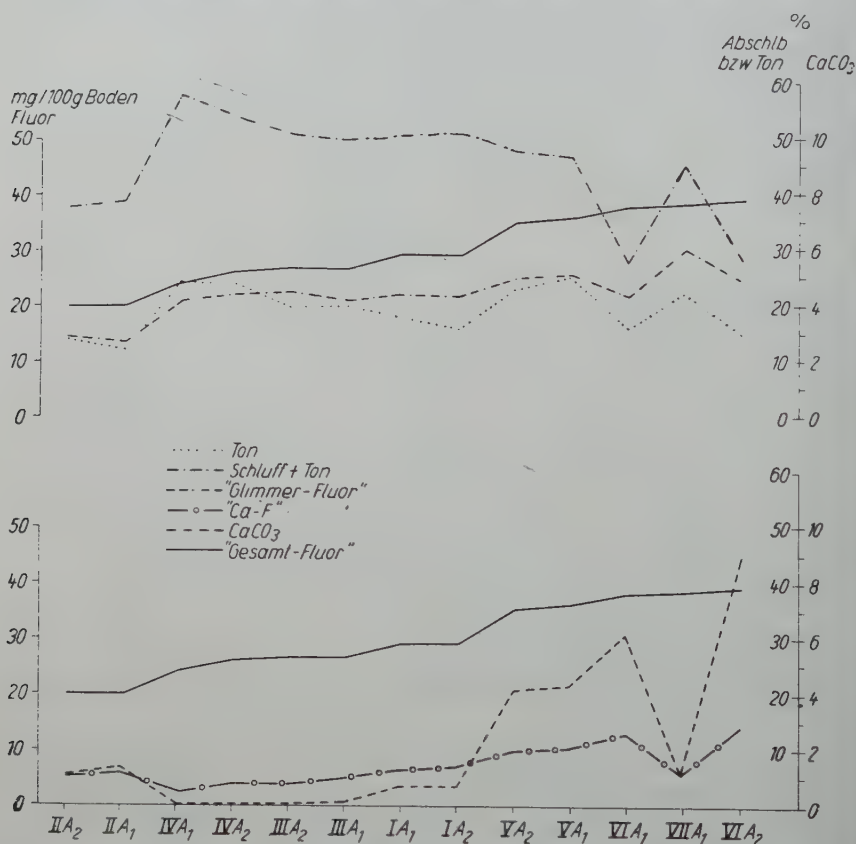


Abb. 2. Oben: „Glimmer-F“ und Abschlammbares, unten: „Ca-F“ und Kalkgehalt (Schwarzerdeböden).

enthalten und infolgedessen durch einen niedrigen Spiegel an löslichem Fluor ausgezeichnet sind.

Als Quelle für den höheren „Ca-F“-Gehalt in Muschelkalk- und Schwarzerdeböden muß feinverteiltes  $CaF_2$  in den karbonatreichen Ausgangsgesteinen angesehen werden (7). Dafür sprechen auch die Beziehungen zwischen  $CaCO_3$ - und „Ca-F“-Gehalt, wie sie kurvenmäßig in Abb. 2 und 3 dargestellt sind. Verfolgt man den „Ca-F“-Gehalt innerhalb der einzelnen Profile (in Tab. 3), so wird erkennbar, daß im Gegensatz zu dem resistenteren „Glimmer-F“ das „Ca-F“ aus



dem A-Horizont ausgewaschen wird und sich im C-Horizont anreichert, so daß sein Gehalt hier durchweg auf das Doppelte ansteigt. Das ist ein Beweis dafür, daß unter den Bedingungen, wie sie im Boden vorherrschen, der in Kalk- und Schwarzerdeböden enthaltene Fluorit

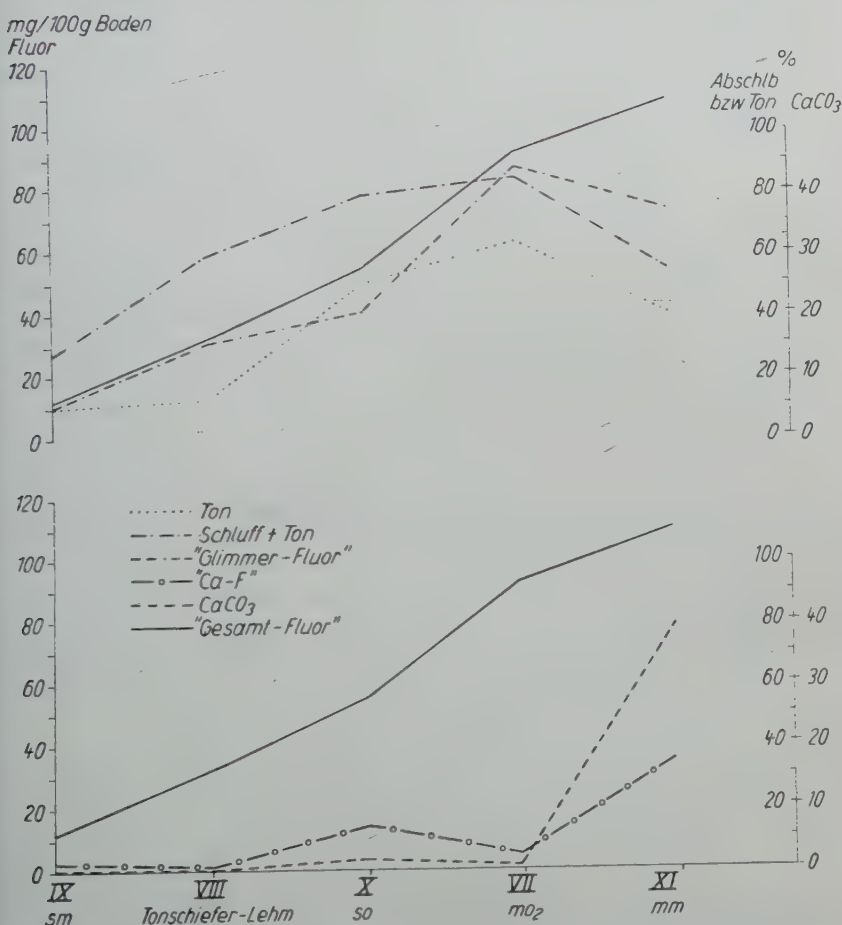


Abb. 3. Oben: „Glimmer-F“ und Abschlämmbares, unten: „Ca-F“ und Kalkgehalt (Nichtschwarzerden).

einen hohen Löslichkeitsgrad aufweist und infolgedessen durchaus in der Lage ist, sich mit Phosphorsäure zu schwerstlöslichen Fluor-Apatiten zu verbinden.

Die Auswaschung des „Ca-F“ in den Untergrund erfolgt in einem solchen Ausmaß, daß sich in den oberen Horizonten bereits eine Verarmung an löslichem Fluor bemerkbar macht. Berechnet man das Verhältnis von „Ca-F“: anorg. gebundener Phosphorsäure, so nähert sich der erhaltene Wert bereits dem Grenzquotienten von 0,062 (Tab. 4).

Tab. 4. Die Relationen zwischen Fluor und Phosphorsäure

Nr.	I Boden Name	2 „Gesamt-F“ mg/100 g	3 „Ca-F“ mg/100 g	4 Gesamt- P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100 g	5 anorg. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/100 g	6 Quotient „Gesamt-F“ anorg. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7 Quotient „Ca-F“ anorg. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
I	A <sub>1</sub> Nordthüringen	29,0	6,5	109	34	0,85	0,19
I	A <sub>2</sub>	29,0	6,0	85	24	1,21	0,25
I	C	39,0	12,5	96	66	0,59	0,19
II	A <sub>1</sub> Börde	20,0	6,0	97	46	0,43	0,13
II	A <sub>2</sub>	20,0	5,5	67	25	0,80	0,22
II	C	24,0	10,0	75	58	0,41	0,17
III	A <sub>1</sub> Hanna	26,5	5,0	126	71	0,37	0,070
III	A <sub>2</sub>	26,5	4,0	114	59	0,45	0,068
III	C	35,0	10,0	105	66	0,53	0,15
IV	A <sub>1</sub> Ukraine	24,0	2,5	89	28	0,86	0,089
IV	A <sub>2</sub>	26,0	4,0	80	20	1,30	0,200
V	A <sub>1</sub> Keuper	46,0	10,5	210	136	0,26	0,077
V	A <sub>2</sub>	35,0	10,0	144	77	0,45	0,13
V	C	50,0	20,0	90	48	1,04	0,42
VI	A <sub>1</sub> Ried Artern	38,0	12,0	330	251	0,15	0,048
VI	A <sub>2</sub>	39,0	14,0	288	217	0,18	0,065
VI	C	46,0	19,0	132	80	0,58	0,24
VII	A Ried Straußfurt	38,5	5,5	103	48	0,80	0,12
VII	C	51,0	25,0	93	81	0,63	0,31
VIII	Tonschiefer-Lehm	32,0	1,0	—	56	0,57	0,017
IX	Mittlerer Buntsandstein	12,0	2,0	—	51	0,24	0,039
X	Oberer Buntsandstein	55,0	14,0	—	38	1,45	0,368
XI	Mittlerer Muschelkalk	110,0	35,0	—	28	3,93	1,250
XII	Oberer Muschelkalk	93,0	5,0	—	63	1,49	0,079

Das trifft zu für eine Reihe von A-Horizonten, wie z. B. für den  $\text{mo}_2$ -Boden (XII) mit einem Quotienten von 0,079 bei einem überraschend niedrigen Gehalt an „Ca-F“, für die Ukrainische Schwarzerde (IV) mit 0,089 bei noch geringeren Mengen an „Ca-F“ und für die CSR-Schwarzerde (III) mit 0,070. Beim Keuper (V) stellt der hohe Phosphorsäuregehalt die Ursache für den ebenfalls niedrigen Quotienten dar; im Falle des Riedbodens (VI) mit dem noch höheren Gehalt an anorganisch gebundener Phosphorsäure von 330 mg wird der Grenzquotient mit 0,048 sogar unterschritten. Den geringsten Quotienten weist der Tonstiefenverwitterungslehm (VIII) auf.

Aus den angeführten Ergebnissen läßt sich schließen, daß zwar der Gesamt-Fluorgehalt jedes einzelnen der hier untersuchten Böden ausreichen würde, um die vorhandene anorg. gebundene Phosphorsäure (und sogar auch die Gesamt-Phosphorsäure) in Form von Hydroxyl-Fluor-Apatit festzulegen. Läßt man aber das Glimmer-Fluor unberücksichtigt und legt man nur das „Ca-gebundene Fluor“ in der Krume zugrunde, das auf Grund seines höheren Löslichkeitsgrades praktisch für eine Umsetzung mit der Phosphorsäure allein in Frage kommt, so zeigt sich, daß die Gefahr einer Festlegung neu zugeführter Phosphorsäure in Form von Fluorapatit in einem Teil der untersuchten Böden kaum noch gegeben ist, denn dazu reicht die „Ca-F“-Menge in der Krume nicht mehr aus. (Die Gefahr der Phosphorsäurefestlegung durch Fluor könnte auf diesen Böden nur dann wieder akut werden, wenn gleichzeitig Fluor-Ionen mit der Düngung zugeführt werden. Außerdem ist natürlich die Anwesenheit ausreichender Mengen an Ca-Ionen von Bedeutung.)

### Zur Dynamik des Fluors bei der Bodenbildung

Einen weiteren Einblick in die Dynamik des Fluors und weitere Beweise dafür, daß dem in Muschelkalk und Schwarzerden auftretenden Fluorit eine erhebliche Bedeutung als Lieferant von Fluor-Ionen zukommt, erbrachte eine Gegenüberstellung der Fluorgehalte von Muttergestein und Boden. Zu diesem Zweck wurde unverwittertes Gestein aus dem Boden des Oberen Muschelkalkes (XII) herausgelesen und analysiert. Die gefundenen Werte sind in der Tab. 5 denen des gesteinsfreien Bodens gegenübergestellt.

Tab. 5. Der Bindungszustand des Fluors im Gestein und im daraus entstandenen Boden (Ob. Muschelkalk)

	„Ges.-F“ mg/100 g	„Ca-F“		„Glimmer-F“	
		mg/100 g	in % d. „Ges.-F“	mg/100 g	in % d. „Ges.-F“
Gestein . . . . .	13,5	9,0	67	4,5	33
Boden . . . . .	93,0	5,0	5	88,0	95

Aus diesem Vergleich von Gestein und daraus entwickeltem Boden läßt sich ablesen, daß sich Fluor während der Bodenbildung bei Abnahme des Kalkes im Boden anreichert, und zwar um ein Vielfaches seines Gehaltes im ursprünglichen Gestein. Jedoch hat sich dabei seine Bindungsform geändert: Es ist eine Trennung der einzelnen F-Verbindungen entsprechend ihrer Löslichkeit eingetreten. Während das Fluor im Gestein zu 33% an Glimmer und zu 67% an Ca gebunden war, hat sich dieses Verhältnis im Boden umgekehrt, und es liegt nun zu 95% als „Glimmer-F“ vor. Das am schwersten lösliche, resistente Fluor ist im Glimmer also angereichert worden, sein absoluter Gehalt hat sich verzwanzigfacht. Dagegen hat der absolute Gehalt an Ca-gebundenem Fluor auf die Hälfte abgenommen, der übrige Teil ist im Verlauf der fortschreitenden Bodenbildung — mit bzw. nach dem  $\text{CaCO}_3$  (entsprechend seiner um etwa 50% geringeren Löslichkeit) — in den Untergrund ausgewaschen worden. Darauf weist auch der in sämtlichen untersuchten Bodenprofilen vom A- zum C-Horizont auf etwa das Doppelte ansteigende Gehalt an „Ca-F“ (Tab. 3) hin. Da sich aus den F/P-Quotienten ableiten läßt, daß das zurückgebliebene „Ca-F“ fast ausschließlich auf Apatit zurückzuführen ist, betrifft die Auswaschung vornehmlich den Fluorit, der auf Grund seiner größeren Löslichkeit zuerst fortgeführt wird.

Wie groß Löslichkeit und Auswaschung des Fluorits sind, läßt sich ebenfalls aus der Tab. 5 ablesen:

Nimmt man an, daß „Glimmer-F“ stabil ist und seine Anreicherung von 4,5 mg auf 88 mg/100 g nur relativ durch entsprechende Abnahme des Kalkes während der Bodenbildung zustande kommt, so müßte sich das Ca-gebundene Fluor bei gleicher Stabilität auf etwa den 20fachen Betrag anreichern. In Wirklichkeit nimmt es aber sogar noch fast auf die Hälfte — nämlich von 9 auf 5 mg/100 g — ab, ein Beweis dafür, daß nur etwa noch ein Vierzigstel zurückgeblieben, während die weitaus größte Menge bereits durch Auswaschung verlorengegangen, also herausgelöst worden ist. Dieses zeigt deutlich, daß Fluorit die wichtigste Quelle für aktives Fluor im Boden darstellt und daß demnach in allen Böden, in denen heute noch gewisse Mengen an Fluorit angetroffen werden, auch mit einem hohen Fluorspiegel zu rechnen ist und damit eine Phosphorsäurefestlegung durch Apatitbildung erfolgen kann.

### Zusammenfassung

Es wurde eine Methodik entwickelt, die eine — wenn auch nur grobe — Aufteilung des gesamten Fluors im Boden in eine schwer lösliche („Glimmer-F“) und eine leichter lösliche („Ca-F“) Fraktion gestattet und die dadurch ein Bild von dem Löslichkeitsgrad des Fluors im Boden vermittelt.



Die mit Hilfe dieser Methodik erzielten Ergebnisse an sieben europäischen Schwarzerde-Profilen und fünf mitteldeutschen Nichtschwarzerden lassen eine sehr unterschiedliche Bindung des Fluors erkennen: Mit steigendem Gehalt an abschlämmbaren Teilen steigt der Gehalt an „Glimmer-F“, mit steigendem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt der Gehalt an „Ca-F“. Dabei wird in allen mehr oder weniger weitgehend entwickelten Böden der Hauptanteil des Fluors vom „Glimmer-F“ gestellt. In den Ca-reichen C-Horizonten der Schwarzerden steigt der „Ca-F“-Anteil aber bis nahe 50% an; im unverwitterten Gestein eines Oberen Muschelkalkbodens ( $\text{mo}_2$ ) macht das „Ca-F“ sogar 66% des Wertes vom „Gesamt-F“ aus.

Bei der Verwitterung des Gesteins und bei Entwicklung des Bodens nehmen offenbar die Fluorträger je Gewichtseinheit Boden zu, vor allem die Glimmer. Die leichter lösliche Fraktion des „Ca-F“ nimmt dagegen relativ und absolut stark ab, so daß trotz Anreicherung des Bodens mit Fluorträgern der Spiegel an löslichem Fluor sinkt.

Auf Grund der in diesen Böden gefundenen Relationen zwischen  $\text{P}_2\text{O}_5$  und F kann gesagt werden, daß — entgegen der bisherigen Auffassung — wegen Mangels an löslichem Fluor die  $\text{P}_2\text{O}_5$  nicht in allen Böden in der schwerstlöslichen Apatit-Form, die unter den physikalisch-chemischen Bedingungen des Bodens möglich ist, festgelegt sein kann. Eine verstärkte Beachtung des Fluors in Böden und Düngemitteln erscheint deshalb angebracht.

### Literatur

1. Blume, B.: Dissertation Jena, 1952.
2. Gericke, S., und Kurmies, B.: Landw. Forschung **3** (1951).
3. Jahn-Deesbach, W.: Bisher unveröffentl. Arbeit.
4. Jahn-Deesbach, W.: Wasserwirtschaft-Wassertechnik **7** (1957).
5. Koritnig, S.: Geochimica et Cosmochimica Acta **1**, 89—116 (1951).
6. McIntire, W. H.: Soil. Sci. **59**, 105—109 (1945).
7. Michael, G., und Blume, B.: Chemie der Erde **16**, 27—48 (1952).
8. Rathje, W.: Z. Pflanzenernährg., Düngung, Bodenk. **28** (73), 129—159 (1942).

Anschrift des Verfassers: Dr. W. J a h n - D e e s b a c h, Berlin N 4, Invalidenstr. 42.

## Eisenhaltige Konkretionen in verschiedenen ungarischen Böden

Von **L. Gerei**, Budapest

Unter extremen Reduktionsverhältnissen wird durch die Veränderung und das Wandern der Eisenverbindungen auch das morphologische Bild des Bodenprofils stark abgeändert: z. B. Bedeutung der Vergeleyung oder der Bildung eisenhaltiger Konkretionen. Eine ähnliche wichtige Rolle spielt das Wandern der Eisenverbindungen bei den Degradationsprozessen, z. B. bei der Podzolierung oder Solodjierung.

In den Bodentypen Ungarns, in denen ein hoher Feuchtigkeitsgehalt oder der physikalische Zustand des Bodens den Reduktionsprozessen (gleichzeitig auch den Degradationsprozessen) stark Vorschub leistet (Szikböden, Wiesen-, Moor-, Waldböden), sind häufig Konkretionen vorzufinden, denen ein mehr oder minder hoher Eisengehalt einen gemeinsamen Charakter verleiht.

Der Gedanke erscheint demnach begründet, daß die Zusammensetzung und die Eigenart dieser Konkretionen einen Zusammenhang mit den bedingenden Verhältnissen, letzten Endes also mit der Genetik jener Bodentypen aufweist, in denen sie entstanden sind. Die Aufdeckung dieser Zusammenhänge dürfte für die Erfassung der in einer bestimmten Bodentype verlaufenden Prozesse von Interesse sein.

Konkretionen aus Wiesen-, Szik-, Moor- und Waldböden wurden untersucht, die in Farbe, Struktur und Umfang starke Unterschiede zeigten.

Tab. 1. Zusammensetzung des Salzsäure-Extrakt

	$R_2O_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$Mn_2O_4$	$P_2O_5$	CaO	MgO
I.	39,50	18,00	9,80	11,30	0,35	1,40	1,35
II.	32,20	14,30	7,00	10,60	0,29	1,08	2,30
III.	19,00	13,70	3,80	1,46	0,04	18,20	0,70
IV.	21,50	13,90	5,82	1,54	0,11	15,05	1,05
V.	31,10	22,80	8,60	1,33	0,40	5,03	1,35
VI.	20,20	15,10	1,70	3,24	0,13	1,82	0,80

In Wiesenböden waren braun-schwarz gefärbte, kugelförmige, Kugelschalenstruktur zeigende Eisenkonkretionen von vorwiegend 5–10 mm Durchmesser vorzufinden (I).

In den oberen, humösen Schichten der Szikböden sind ähnliche Konkretionen zu finden, die jedoch eine weniger regelmäßige Kugelform und nur selten Kugelschalenstruktur zeigen (II). In den tieferen, kalkhaltigen Schichten des gleichen Bodens können eisen-kalkhaltige Konkretionen festgestellt werden, die einen Durchmesser von einigen cm und eine unregelmäßige Form haben (III).

In anmoorigen Wiesenböden, sowie in Moorböden sind 3–6 cm große, ockergelbe oder braun-gelbe Konkretionen zu finden (IV, V). Diese bilden zuweilen eine förmliche Eisenschicht.

Auch in manchen Waldböden ist die Bildung eisenhaltiger Konkretionen festzustellen (VI).

Die chemische Zusammensetzung der in den angeführten Bodentypen vorkommenden eisenhaltigen Konkretionen kann durch Analyse des mit konzentrierter Salzsäure gewonnenen Extraktes charakterisiert werden (Tab. 1).

Die in den verschiedenen Bodentypen gebildeten Konkretionen sind demnach nicht nur in der Form, sondern auch in ihrer chemischen Zusammensetzung recht unterschiedlich. Ihr gemeinsamer Charakterzug ist jedoch der relativ hohe Eisengehalt. In einigen Konkretionen (I, II) erscheint das Eisen mit einer erheblichen Manganbeimengung, wobei die Dynamik dieses letzteren Elementes im Boden bekanntlich ebenfalls weitgehend mit den Redoxprozessen in Zusammenhang steht. Andere Konkretionen (III, IV, V) aus kalkhaltigen Bodenschichten enthalten größere Mengen  $\text{CaCO}_3$ . In den Konkretionen aus Szikböden ist der Natriumgehalt überdurchschnittlich hoch. Der in den Konkretionen nachweisbare verhältnismäßig hohe Phosphorgehalt kann einesteils mit starken Adsorptionsvermögen der konkretionsbildenden Verbindungen, anderenteils mit dem biologischen Ursprung der Konkretionen erklärt werden. Aus den Daten des unlöslichen Restes ist darauf zu schließen, daß die Konkretionen während ihrer Bildung eine ansehnliche Menge der ursprünglichen Mineralien des Bodens aufgenommen haben. Eben aus diesem Grunde ist die Menge des unlös-

#### HCl) von eisenhaltigen Konkretionen

$\text{O}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$ lösbar	Unlösbarer Rest	Glühungs- verlust	$\text{CaCO}_3$ berechnet
27	0,32	0,09	4,22	43,70	15,61	2,5
19	0,38	0,57	4,08	46,55	15,31	1,9
44	0,12	0,27	2,27	17,59	29,39	32,5
22	0,16	0,17	3,73	23,76	26,30	26,9
31	0,15	0,07	2,99	21,39	24,75	9,9
29	0,04	0,05	4,08	72,77	4,22	3,2

lichen Restes besonders bei Konkretionen aus sandigen Böden mechanischer Zusammensetzung besonders hoch (VI).

Auf Grund der angeführten chemischen Daten können die eisenhaltigen Konkretionen auf Eisen-Mangan, Eisen-Kalk und Eisenausscheidungen aufgeteilt werden, wobei jenes Element zu berücksichtigen ist, dessen Migration und Ausscheidung die betreffenden Konkretionen ausgebildet hat.

Es kann festgestellt werden, daß die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der Konkretionen einen Zusammenhang mit der bestimmten Bodentype und Bodenschicht zeigen, in der sie entstanden sind. Die Eisenkonkretionen II und III z. B. entstammen aus verschiedenen Schichten desselben Bodens, zeigen aber sowohl in ihrer chemischen Zusammensetzung, als auch in ihren morphologischen Merkmalen ganz wesentliche Unterschiede.

Was nun die Menge der Konkretionen anbelangt, beträgt diese z. B. in Wiesenböden ungefähr 1—2 Gewichtsprocente, was auf 1 cbm Erdmenge bezogen ungefähr 20—30 kg entspricht. Wenn nun die chemische Zusammensetzung des Bodens, sowie der Konkretionen untersucht wird, kann festgestellt werden, daß bis zu 5—10% des gesamten Eisengehaltes des Bodens und 30—40% seines Mangangehaltes in den Konkretionen enthalten sein kann.

Die angeführten Daten haben wir nicht aus Böden erhalten, die an Konkretionen außergewöhnlich reich sind, denn fallweise können auch wesentlich höhere Werte ermittelt werden.

Die chemische Zusammensetzung der angeführten Konkretionen weist dahin, daß ihr Charakter von jenen Elementen bedingt wird, deren Dynamik mit den intensiven Redoxprozessen in Zusammenhang steht. Das Vorkommen dieser Konkretionen deutet demnach — zusammen mit anderen morphologischen Kennzeichen und Daten — auf die Bedeutung und wichtige Rolle dieser Prozesse in der Bodendynamik der geprüften Bodentype.

Anschrift des Verfassers: Ing. L. Gerei, Budapest VII (Ungarn), Ker. Dembinski 11. III. 36.

---



## Buchbesprechungen

**Zeschke, G.**, Prospektion von Uran- und Thoriumerzen. VIII und 76 Seiten mit 26 Abbildungen und 4 Tabellen. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1956. Preis gebunden 13,— DM.

Der Verfasser hatte Gelegenheit, im Ausland nach radioaktiven Erzen zu suchen. Sein Buch ist der Niederschlag seiner Erfahrung auf diesem Gebiet und ist mit der Absicht geschrieben, dem Praktiker zu helfen. Dementsprechend sind Angaben über die Geochemie, Geologie und Mineralogie der Uran- und Thoriumerze knapp gehalten und auch nicht ganz frei von Unrichtigkeiten. Dagegen werden die Prospektions- und Nachweismethoden recht ausführlich behandelt, bei der zur Zeit immer noch herrschenden Geheimniskrämerei eine recht erfreuliche Eigenschaft des Buches. Ein weiteres Kapitel behandelt Probeentnahme, Schürfung, Vorratsberechnung, Aufbereitung, Konzentration, Preise und Wirtschaftlichkeit. Bereits im Text sind mehrere Tabellen enthalten, in denen die Uranmineralien nach wirtschaftlicher Bedeutung, Farbe, Fluoreszenzverhalten zusammengestellt, und im Anhang wird noch eine umfangreiche Tabelle gebracht, in der Eigenschaften, geologisches Vorkommen und lagerstättenkundliche Stellung von 110 uranhaltigen Mineralien wiedergegeben sind. Ein Mineralverzeichnis, Bezugsquellenverzeichnis für Strahlungsmeßgeräte, UV-Lampen, Mineralproben und geologische Untersuchungsgeräte, ein Literaturverzeichnis von 172 Nummern und ein Register erhöhen die Brauchbarkeit des Buches. Drucktechnisch ist es sehr gut ausgeführt, und man kann es allen denen, die an Uranlagerstätten irgendwie interessiert sind, sehr empfehlen.

F. Heide

**Flaig, W.**, Zur Grundlagenforschung auf dem Gebiet des Humus und der Bodenfruchtbarkeit.

**Mückenhausen, E.**, Typologische Bodenentwicklung und Bodenfruchtbarkeit.

Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 60, Westdeutscher Verlag Köln und Opladen. 103 S. DM 11,25.

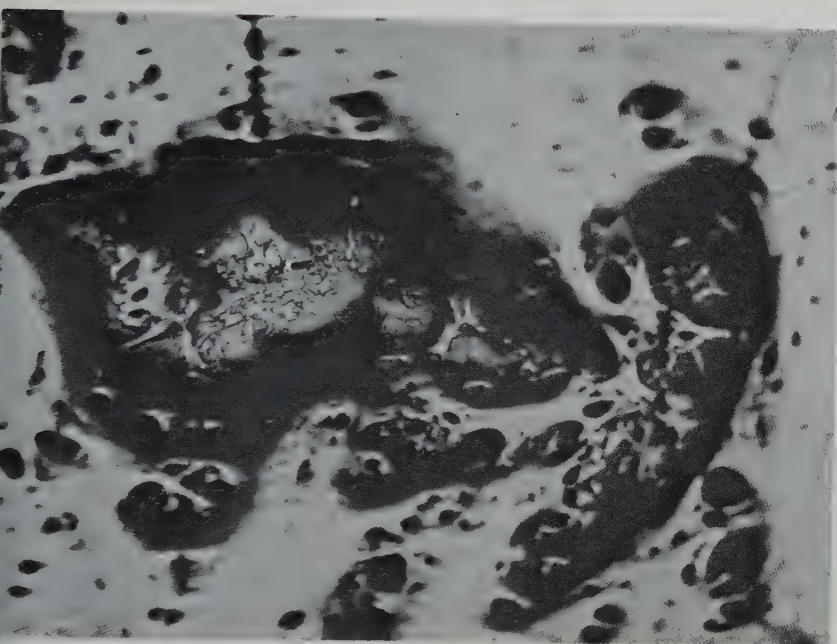
Die beiden Referate, die von zwei angesehenen Fachleuten auf einer Sitzung der genannten Arbeitsgemeinschaft gehalten worden sind, geben in allgemeinverständlicher Form einen Einblick in die derzeitigen Forschungen über den Begriff der Bodenfruchtbarkeit und deren Erhaltung.

Im Mittelpunkt des ersten Referats steht die Kolloidfraction als Träger der Bodenfruchtbarkeit. Elektronenmikroskopische Aufnahmen vermitteln Hinweise auf die mineralogische Zusammensetzung, sowie auf Teilchengröße und Gestalt der natürlichen Huminsäuren und die Art ihrer Aggregation. Sie werfen dabei ein Licht auf die Nützlichkeit, aber auch auf die Grenzen der Elektronenmikroskopie für die Bodenkunde. Durch Elektronenbeugungsbilder wird versucht, die Vergesellschaftung mit anderen Kolloiden zu erfassen, während durch physiologische Tests eine direkte Wirkung von Huminsäure-Vorstufen und -Abbauprodukten auf die Pflanzenwurzel geprüft wird. Im großen und ganzen handelt es sich um eine Zusammenfassung bereits veröffentlichter Ergebnisse des Verfassers.

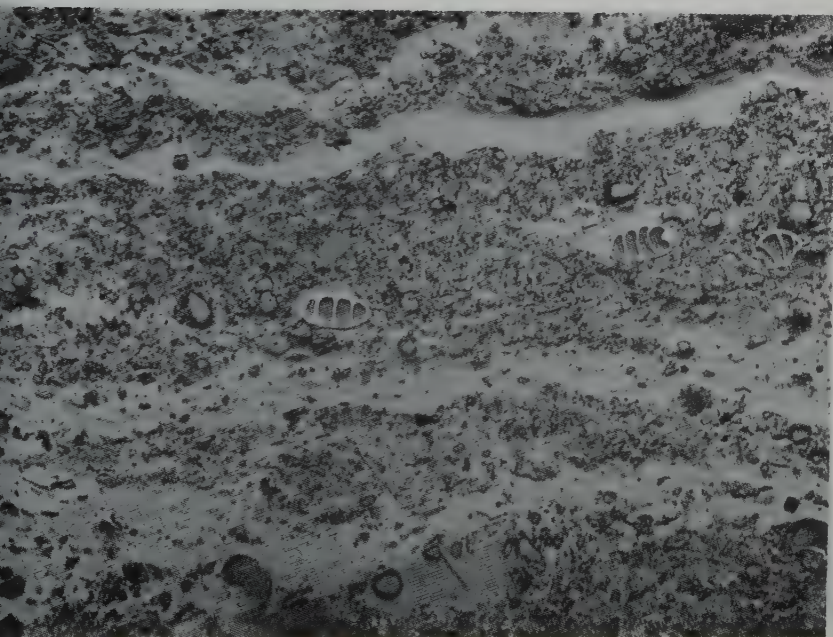
Das zweite Referat gibt einen durch recht ansprechende Farbtafeln illustrierten Überblick über die Aufgaben und den heutigen Stand der Bodentypenlehre. Ausgehend von gleichem Ausgangsmaterial werden an anschaulichen Beispielen die Beziehungen zwischen Bodenentwicklung und Bodenfruchtbarkeit und die Möglichkeiten ihrer Steuerung aufgezeigt. Dadurch werden Bodentypenforschung und Bodenkartierung zu einer fast unentbehrlichen Grundlage nicht nur für praktische Disziplinen der Land- und Forstwirtschaft oder etwa des Straßenbaues und für andere Aufgaben der Landesplanung, sondern auch zu einem wertvollen Hilfsmittel für Paläoklimatologie und Quartärgeologie.

Die Diskussionsbeiträge unterstreichen die Bedeutung weiterer Forschung auf diesen Gebieten.

G. Michael



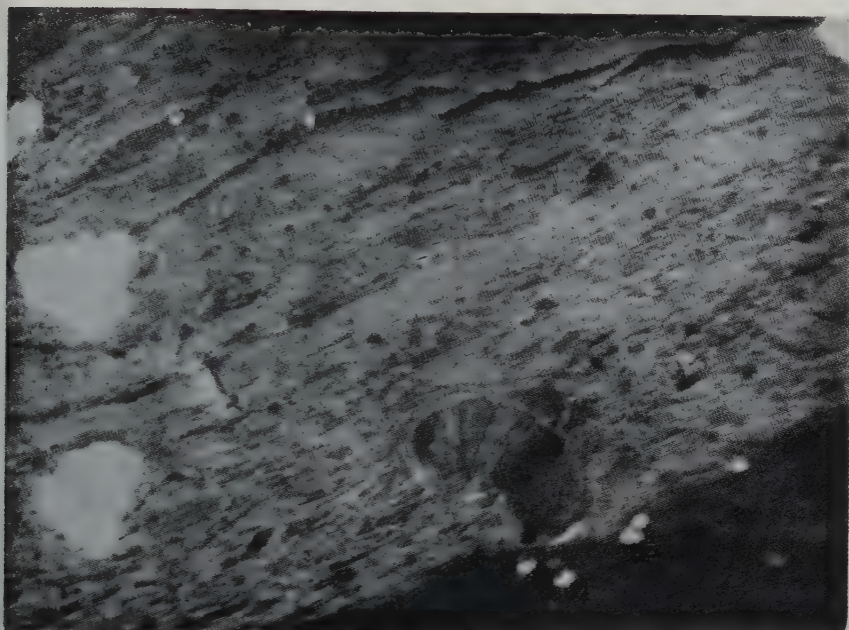
1



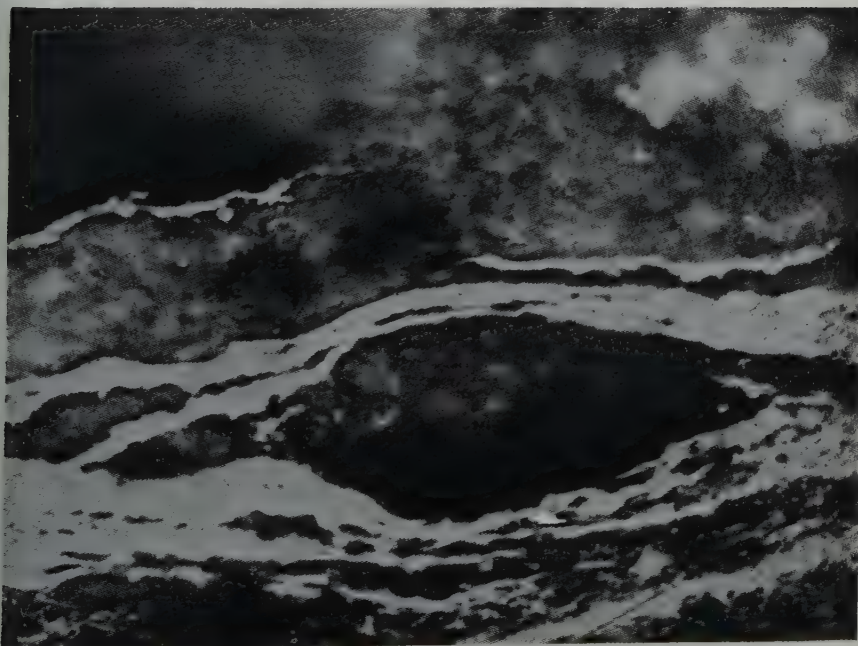
2





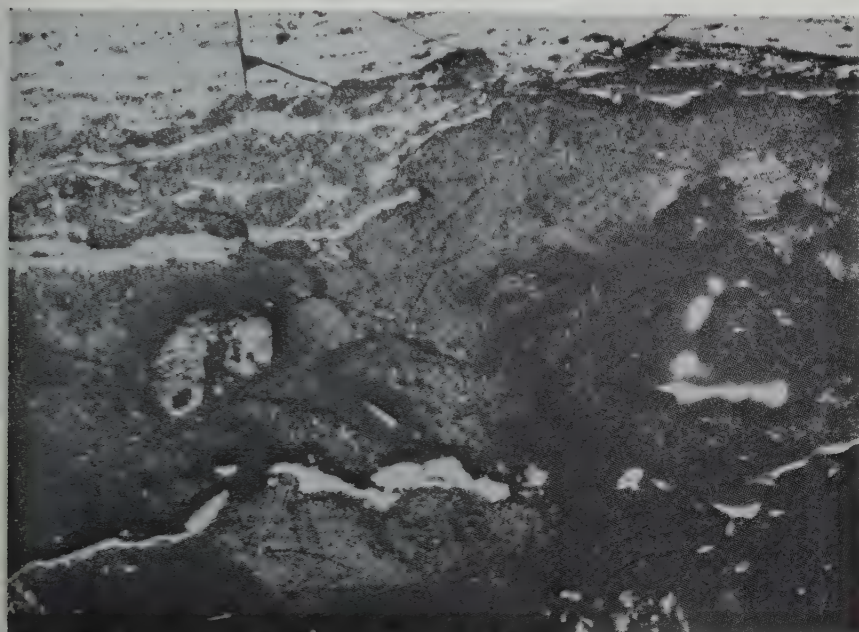


3

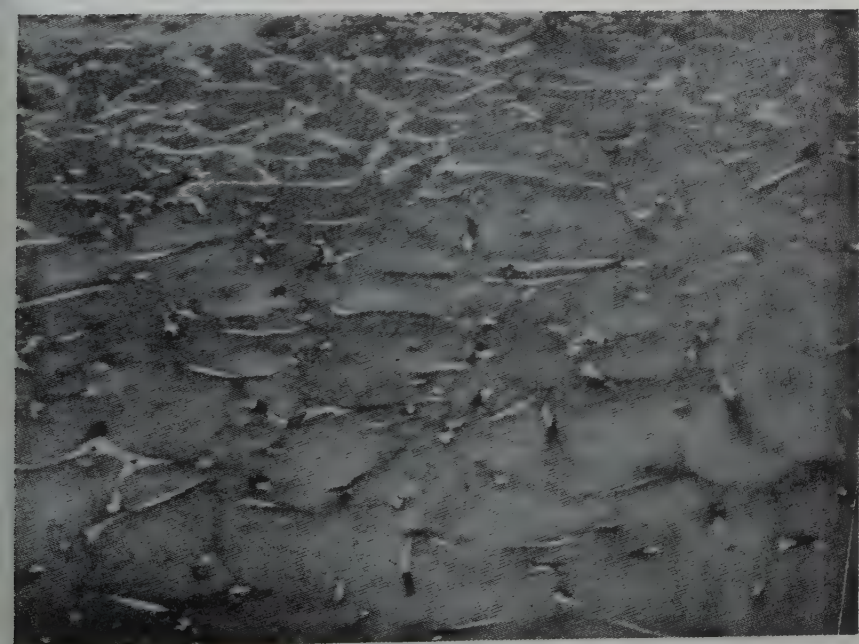


4





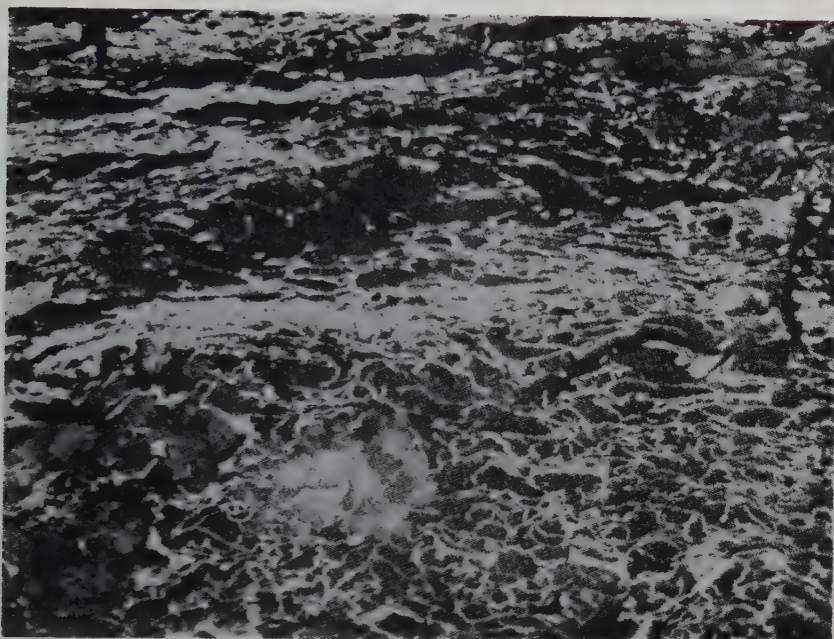
5



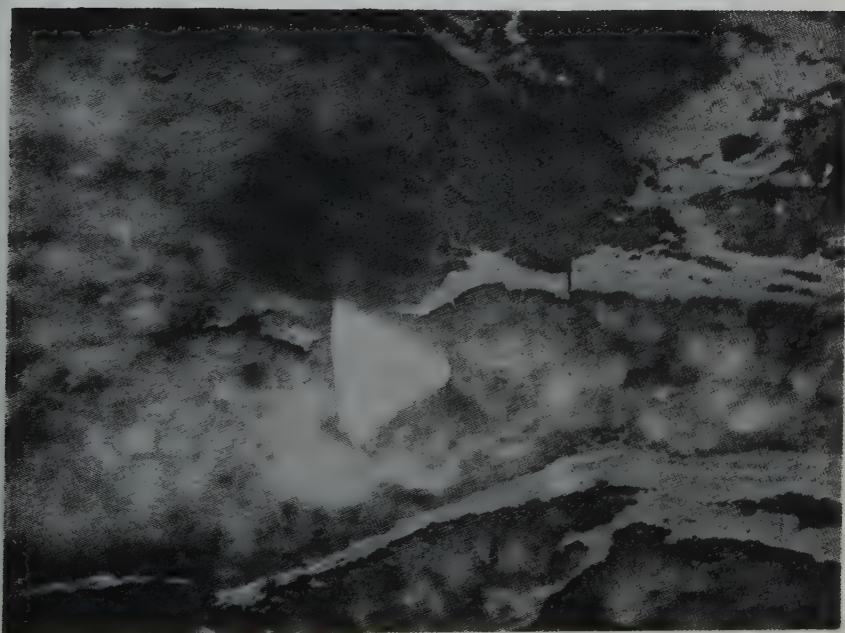
6





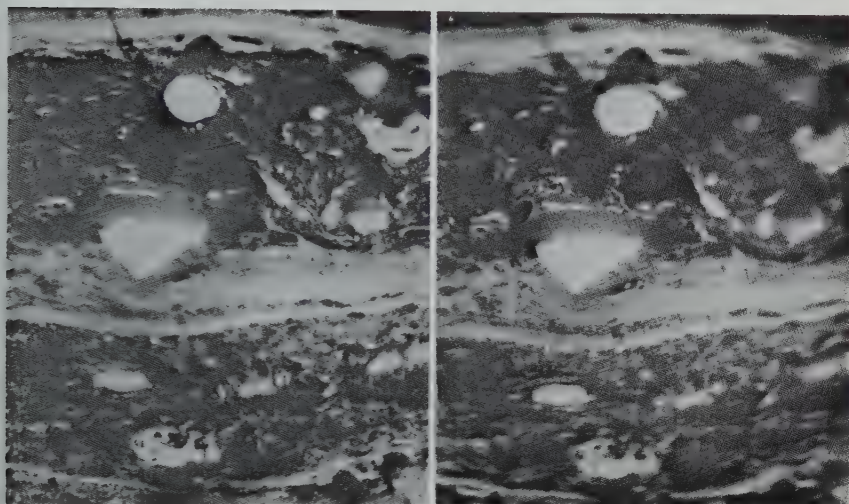


7

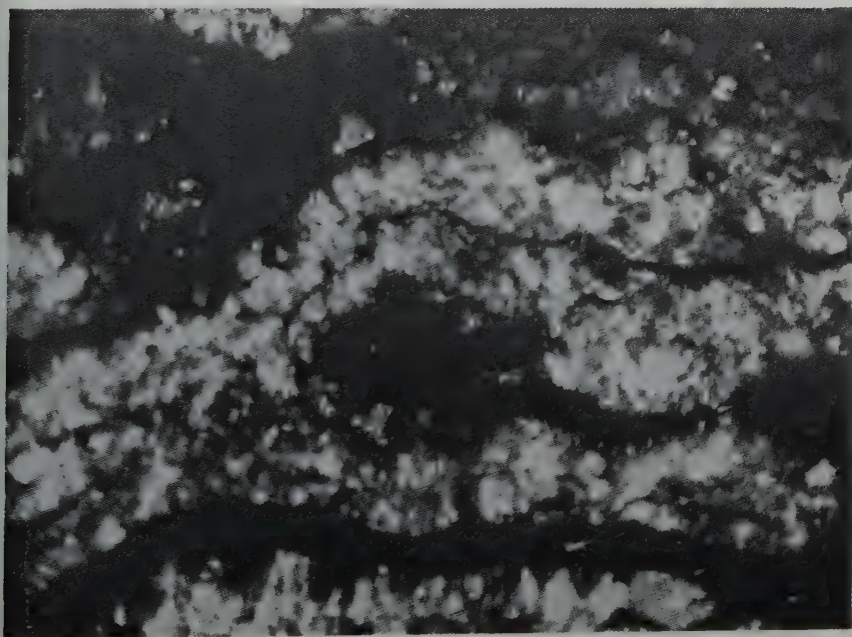


8





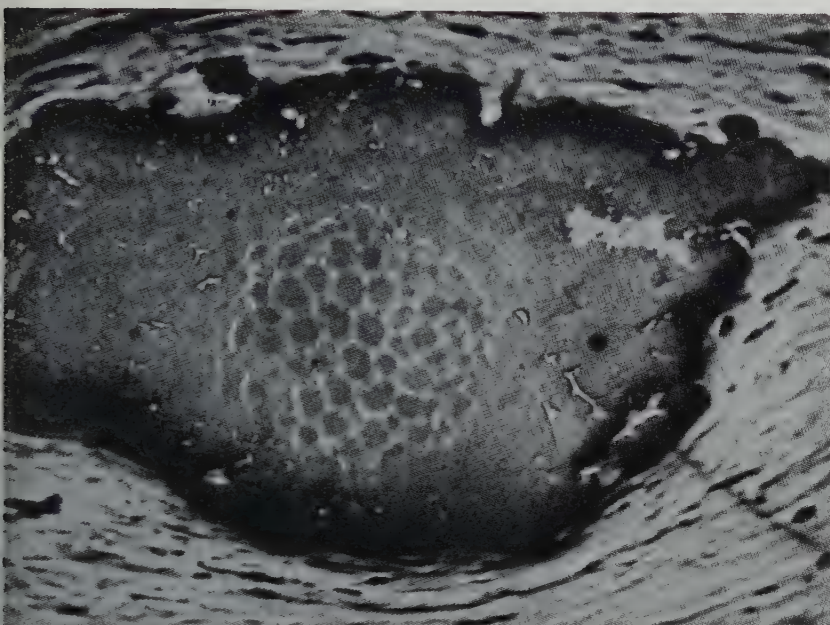
9



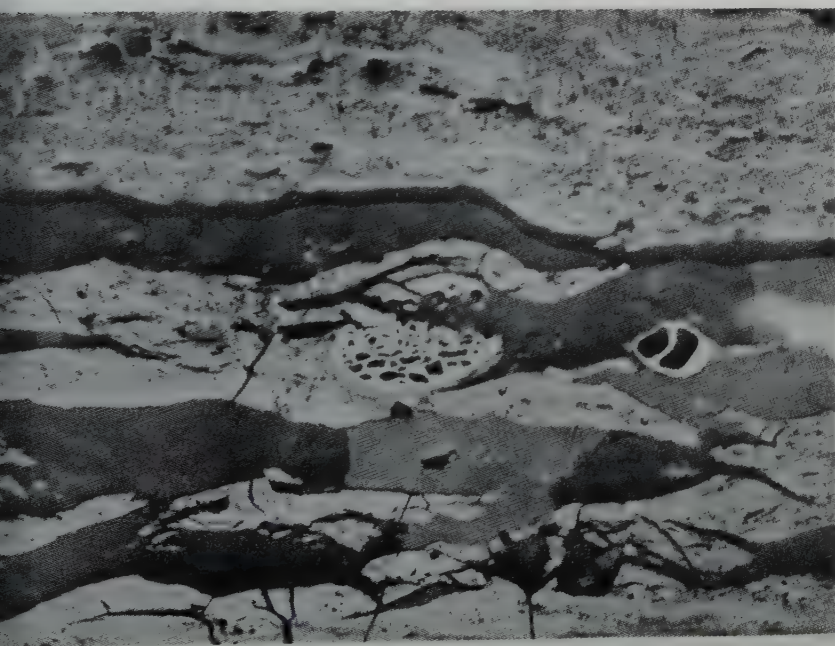
10





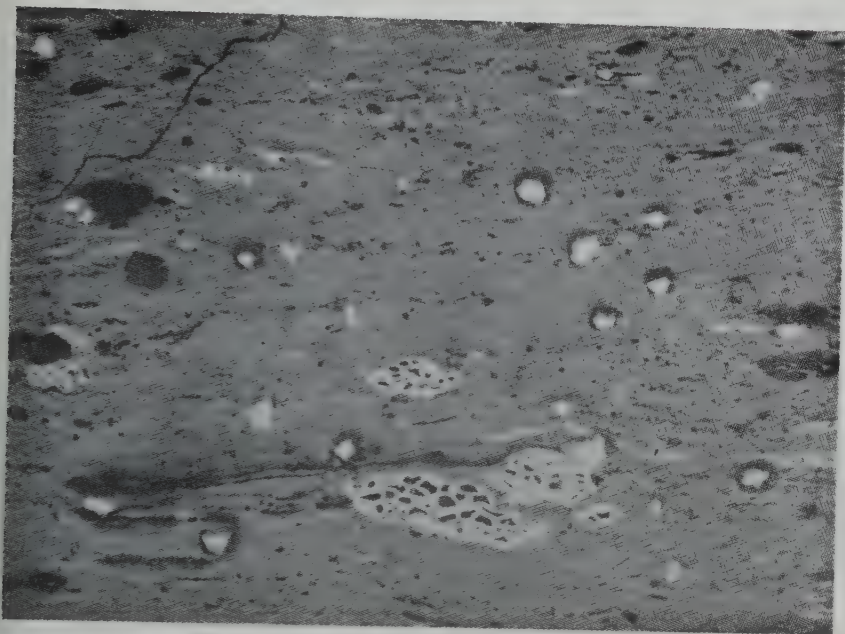


11



12





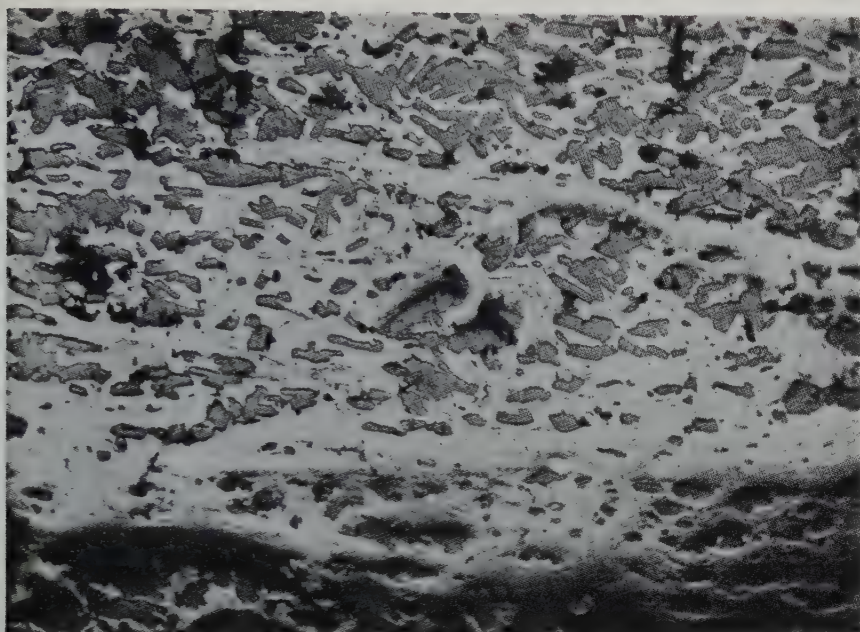
13



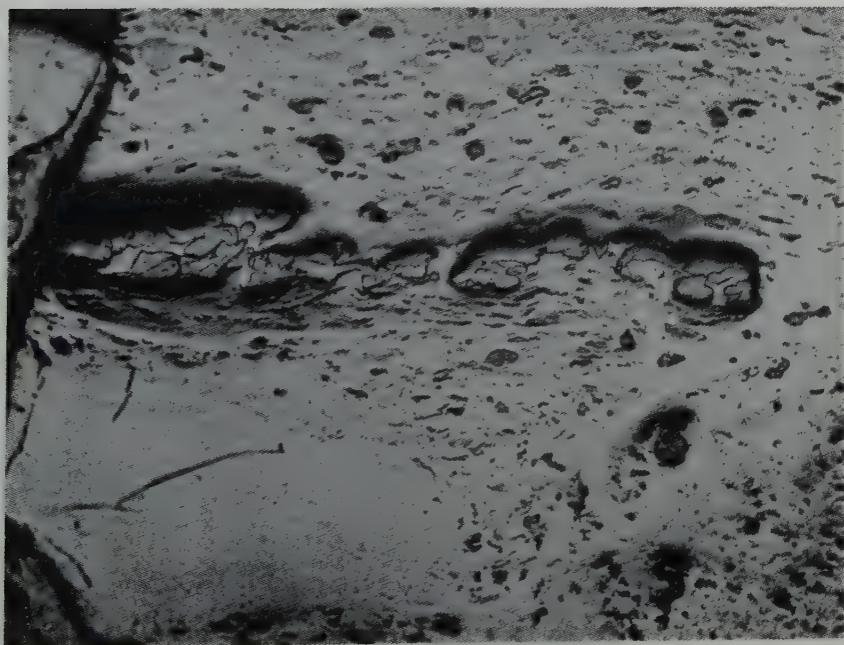
14







15



16



# Zur Geochemie des Bors

Von **F. Heide** und **A. Thiele**, Jena

Mit 1 Abbildung im Text

Das Element Bor spielt im biochemischen Geschehen eine qualitativ sehr wichtige Rolle. Die Untersuchungen über die Spurenelemente in einem gut definierten Sedimentzyklus, die schon seit längerer Zeit im Mineralogischen Institut Jena durchgeführt werden, wurden daher auch auf dieses Element ausgedehnt. Es wurde der Borgehalt des Muschelkalk-Rötprofils von Steudnitz und Göschwitz, nördlich und südlich von Jena, bestimmt.

## Methodik

Die Bestimmung des Bors erfolgte nach Abdestillation als Borsäuremethylester und Eindampfen des Destillats mit 1,1'-Dianthrimid nach der Methode von H. Baron (1954), nach der das Bor in wässriger Lösung vorliegen kann. Eine geringe Wasserzugabe steigert die Empfindlichkeit der Dianthrimidmethode sehr erheblich. Als günstigstes Wasser- und Schwefelsäureverhältnis erwies sich für die Bestimmung das folgende Mengenverhältnis:

- 1 ml borhaltige wässrige Lösung
- 6 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. ( $d = 1,84$ )
- 3 ml 0,05% Dianthrimidreagenslösung (120 mg 1,1'-Dianthrimid in 250 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz. gelöst)

Bei diesem Verhältnis stieg die Extinktion gegenüber der mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  allein um rund das Doppelte. Die Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von 620 m $\mu$  in 2-cm-Küvetten mit dem Spektralphotometer vom VEB Carl Zeiß, Jena. Zur Gewinnung der borhaltigen wässrigen Lösung wurden etwa 10–20 g der Probe in einer Achatreibschale feinst zerrieben und homogenisiert. Hiervon wurden je nach dem Borgehalt der Probe 0,1–1 g in einem Platintiegel eingewogen und mit wasserfreier Soda aufgeschlossen. Der Soda-aufschluß machte sich auch für die fast reinen Kalksteine erforderlich, da ohne ihn zu niedrige Borgehalte gefunden wurden. So betrug der Borgehalt der Probe 1, eines hellen Kalksteins (s. Tab. 3) nach Säure-aufschluß nur 1,6 g/t, mit Soda-aufschluß dagegen 2,9 g/t.

Die Standardabweichung wurde durch zwei Versuchsreihen für Kalk- und Tongesteine festgestellt, Tabelle 1 und 2.

Tab. 1. Kalkgesteine (Probe Nr. 8)

Durchlässigkeit $\vartheta$ in %	Extinktion E	$\Delta$	$\Delta^2$
28,3	0,5472	— 0,0136	18 496 $\cdot 10^{-8}$
26,4	0,5784	+ 0,0176	30 976
27,8	0,5560	— 0,0048	2 304
29,5	0,5302	— 0,0306	93 636
26,5	0,5767	+ 0,0159	25 281
28,6	0,5436	— 0,0172	29 584
25,6	0,5918	+ 0,0310	96 100
28,3	0,5482	— 0,0126	15 876
27,8	0,5560	— 0,0048	2 304
26,3	0,5800	+ 0,0192	36 864
$\bar{x} = 0,5608$			$\Sigma \Delta^2 = 351\,421 \cdot 10^{-8}$

$$s = \pm \sqrt{\frac{351\,421 \cdot 10^{-8}}{9}} = \pm 0,01976$$

Diese Standardabweichung der Extinktion entspricht einem Bormwert von  $\pm 0,075 \mu\text{g}$ . Die vorliegende Bormenge betrug  $2,124 \mu\text{g}$ . Die relative Standardabweichung oder Varianz ist demnach  $\pm 3,5\%$ .

Tab. 2. Tongesteine (Probe Nr. 17)

Durchlässigkeit $\vartheta$ in %	Extinktion E	$\Delta$	$\Delta^2$
29,5	0,5306	+ 0,0011	121 $\cdot 10^{-8}$
29,8	0,5253	— 0,0042	1 764
29,1	0,5359	+ 0,0064	4 096
30,4	0,5174	— 0,0121	14 641
29,3	0,5333	+ 0,0038	1 444
28,7	0,5412	+ 0,0117	13 689
28,9	0,5386	+ 0,0091	8 281
30,7	0,5127	— 0,0168	28 224
28,6	0,5422	+ 0,0127	16 129
30,4	0,5174	— 0,0121	14 641
$\bar{x} = 0,5295$			$\Sigma \Delta^2 = 103\,030 \cdot 10^{-8}$

$$s = \pm \sqrt{\frac{103\,030 \cdot 10^{-8}}{9}} = \pm 0,0107$$

Diese Standardabweichung der Extinktion entspricht einem Bormwert von  $\pm 0,041 \mu\text{g}$ . Die vorliegende Bormenge betrug  $2,01 \mu\text{g}$ . Die relative Standardabweichung oder Varianz ist demnach  $\pm 2\%$ .



## Untersuchungsergebnisse

Die ermittelten Borgehalte der Gesteine des Profils sind in der Tab. 3 zusammengestellt und in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 3

Lokalität	Stratigraphische Position		Farbe der Probe	B g/t
Zementwerk Steudnitz	Oberer Muschelkalk mo	mo 2 1. Gervillienschichten (Kalkbank)	gelbbraun	2,9
		mo 1 2. Trochitenkalk	gelbbraun	2,8
	Mittlerer Muschelkalk mm	mm 3. Wulstkalk	gelbbraun	6,1
	Unterer Muschelkalk mu	$\chi$ 4. Untere Schaumkalkbank $\delta_1$	gelbbraun	2,8
		$\tau$ 5. Untere Terebratulabank	gelbbraun	7,3
		mu 1 6. Mittlerer Wellenkalk	blaugrau	21,9
		oo 7. Oolithbank $\alpha$	blaugrau	13,7
		mu 1 8. Unterer Wellenkalk	blaugrau	42,5
		mu 1 9. Blaugrauer Kalkschiefer, 2 m über d. gelben Grenzbank	blaugrau	9,2
	Oberer Röt	so 3 10. Strohgelbe Plattenkalke	gelbbraun	8,7
		11. Myophoriaplatten über den Coelestinbänken	blaugrau	17,3
		12. Desgl. unter den Coelestinbänken	blaugrau	49,9
		13. Desgl., etwa 1 m unter 12	blaugrau	143,3
		14. Flaserige Mergel 4 m unter 12	grau	30,2
Zementwerk Göschwitz Mergelgrube	Mittlerer Röt	so 2 15. Roter Mergelton	rotbraun	111,1
	Unterer Röt	so 1 16. Graugrüner Mergelton unter der Muschelbreccie	graugrün	54,1
		17. Desgl., Bruchsohle über fossilfreien Gipsen	graugrün, dunkler als Pr. 16	80,3

Für reine oder fast reine Kalksteine des Muschelkalkes (Nr. 1—12) ergibt sich daraus ein mittlerer Borgehalt von 15,4 g/t. Dabei schwanken die Werte recht erheblich zwischen den Extremen 2,8 und 49,9 g/t. Wenn man die Einzelwerte mit dem Mittelwert vergleicht, zeigt sich, daß nur zwei Werte ihm einigermaßen nahekommen. Die Werte ordnen sich zu zwei Gruppen, von denen die eine erheblich unter 10 g Bor je Tonne enthält, die andere erheblich mehr. Das Mittel der erstgenannten Gruppe (Nr. 1—5, 10) beträgt nur 5,1 g Bor je Tonne mit Extremwerten 2,8—8,7 g/t, das der zweiten (Nr. 6—9, 11, 12) 25,75 g Bor je Tonne mit Extremwerten 9,2—49,9 g/t. Parallel zu

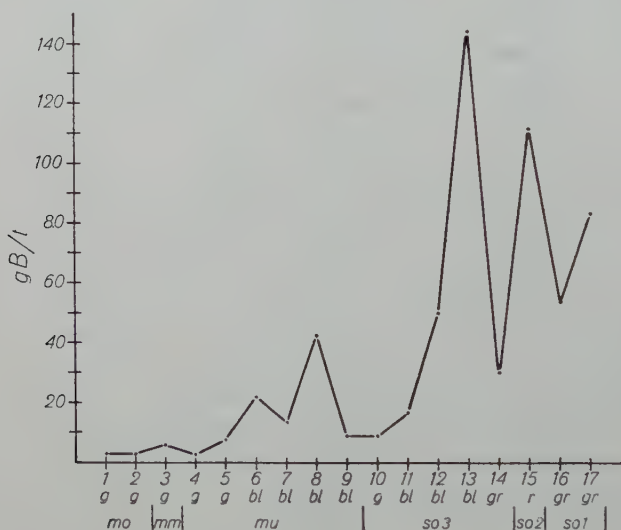


Abb. 1.

g = gelbbraun, bl = blaugrau, gr = graugrün, r = rotbraun.

diesen verschiedenen Borgehalten der beiden Gruppen scheint der Oxydationsgrad der Gesteine zu gehen. Das feine Pulver der Proben 1—5, 10, ist ausgesprochen gelblich-braun gefärbt, das der Proben 6—9, 11, 12, ist blau-grau gefärbt. Die gelben Schichten 1—5 bilden die hangende Partie des gesamten Schichtenstoßes des Muschelkalkes in dem untersuchten Profil, die Schichten 6—9 die liegende. Daß die gelben Kalksteine durch Oxydation aus blaugrauen hervorgehen können, zeigt die Beobachtung im Bruch der Zementfabrik Steudnitz. Die blaugrauen Kalkschiefer über der gelben Grenzbank, Probe Nr. 9, sind von Schichtfugen und Spalten aus oft braun verfärbt. Man kann also die hangende, gelblich braune Schichtenpartie als Oxydationszone der blaugrauen Kalksteine auffassen und annehmen, daß in dieser ein Teil des Bors ausgelaugt ist.

Der Mittelwert der blaugrauen Kalke von 25,75 gB/t dürfte dabei ein Minimalwert sein. In dem Profil (W. Reichardt, 1932) nehmen der mittlere eigentliche Wellenkalk mit rd. 22 m und der untere eigentliche Wellenkalk mit rund 15 m mengenmäßig eine weitaus vorherrschende Stellung ein. Die Oolithbänke treten ihm gegenüber mit insgesamt etwa 2 m Mächtigkeit stark zurück. Bildet man das Mittel aus den Proben Nr. 6 und 8, so erhält man 32,2 g/t, gewogen nach den eben angegebenen Zahlen für die Mächtigkeit 30,1 g/t. Zieht man noch die blaugrauen Kalkschiefer (Nr. 9) in Betracht, die eine Mächtigkeit von ungefähr 10 m und einen Borgehalt von nur 9,2 g/t haben, so ergibt sich ein gewöhnliches Mittel von 24,5 g/t, gewogen von 25,7 g/t, also übereinstimmend mit dem gewöhnlichen Mittel der blaugrauen Kalksteine.

Bei diesen Mittelbildungen ist die Probe Nr. 13, Myophorienkalkplatte etwa 1 m unter den Cölestinbänken, weggelassen worden, die mit 143,3 g B/t den höchsten Borgehalt im ganzen Profil überhaupt hat. Dies hat wahrscheinlich mehrere Gründe. Zum Teil liegt es mindestens daran, daß dieser Kalkstein einen etwas höheren Tongehalt aufweist, als die übrigen untersuchten Kalksteine. Auch die Konzentration von Sr, Ba, Cu, Zn, Pb, Hg und As in dieser Schicht weisen auf diesen Umstand hin (Heide u. Mitarb.). In den Tongesteinen des Rüt (s. u.) ist der Borgehalt erheblich höher als in den Muschelkalksteinen und nach A. Hasler (1942) steigt in den Mergeln des Argovien der B-Gehalt mit zunehmendem Tongehalt (Mergel mit 65,3; 59,6; 52,8; 49,5 und 44,6%  $\text{CaCO}_3$  enthalten 26, 33, 43, 47 und 63 g B/t). Aber der Borgehalt der Probe 13 übersteigt bei weitem den der Tongesteine unseres Profils (s. u.), deren höchster Borwert nur 111,1 g/t ist. Es scheinen daher noch andere Einflüsse vorhanden gewesen zu sein, die diesen hohen Borgehalt bewirkt haben. Die stratigraphische Stellung der Probe Nr. 13 ist dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa 2 m über der oberen Glaukonitbank liegt. Diese wird aber nur als Aufarbeitungsprodukt der etwa 1 m darunterliegenden unteren Glaukonitbank angesehen (W. Reichardt 1932). Schon vor 25 Jahren haben V. M. Goldschmidt und Cl. Peters (1932) gezeigt, daß in glaukonitreichen Sedimenten das Bor merklich angereichert ist. Sie fanden im glaukonitreichen Sandstein von El Paso Co., Col., USA, im Grünsandstein von Hazlet, N.J., USA, und im Chamosit von Schmiedefeld, Thüringen, einen Borgehalt von je 155 g/t, und S. Palmquist (1935) im Glaukonit aus der eisenerzführenden liassischen Gesteinsreihe in Schonen, Südschweden, einen solchen von 300 g/t. Es ist möglich, daß der extrem hohe Borgehalt der Probe 13 durch Beimischung von aufgearbeitetem Material der Glaukonitbänke mit bedingt ist. Weiter ist zu berücksichtigen, daß die Probe 13 unter den angeführten Proben des Profils weitaus den höchsten Fe-Gehalt aufweist, der ursprünglich als Eisenspat vorgelegen haben dürfte. Nach S. Palmquist (1935) enthalten Side-

rite von Skåne in Südschweden 30—160 g B/t. Eine sideritische Beimengung könnte daher mit an dem extremen Borwert der Probe 13 beigetragen haben. Noch auf einen anderen Umstand als für eine Boranreicherung verantwortlich muß hingewiesen werden. Wir hatten oben als Ursache für den Unterschied im Borgehalt der gelbbraunen (5,1 g/t) und der blaugrauen Kalksteine (25,8 g/t) eine Auslaugung dieses Elements aus den hangenden oberflächennahen Gesteinsschichten in Betracht gezogen. Die Borgehalte in den blaugrauen Kalksteinen geben einen weiteren Hinweis dafür, daß das Bor zu den beweglichen Elementen in den Karbonatgesteinen gehört. Der mittlere Borgehalt der blaugrauen Kalksteine Nr. 6—9 beträgt 21,8 g/t, der der blaugrauen Myophorienkalkplatten ist, selbst wenn man die Probe Nr. 13 wegläßt, bedeutend höher, 33,4 g/t. Die Myophorienschichten des Profils stellen im Profil einen Hauptwasserhorizont, in dem sich das Sickerwasser aus den hangenden Schichten staut. Mitgeführtes Bor kann hier durch die tonigen Komponente der Kalksteine adsorbiert werden.

Der mittlere Borgehalt der Tongesteine des Röt, Proben Nr. 15—17, ist 81,8 g/t, ist also gegenüber dem der Kalksteine erheblich höher. Das Konzentrationsverhältnis der Kalksteine ( $C_K$ ) zu den Tongesteinen ( $C_T$ ) ist bei den braungelben Kalksteinen  $C_K : C_T = 1 : 16$ , bei den blaugrauen nur  $1 : 3,2$ . Von den Tongesteinen ist das der Probe Nr. 15 ausgesprochen rot, die der Proben Nr. 16 und 17 graugrün gefärbt. Der hohe Borgehalt des roten Tongesteins hängt aber nicht mit einem extrem hohen Eisengehalt zusammen. Dieser ist für die Probe Nr. 15 niedriger als für die Probe Nr. 16 und nur wenig höher als für die Probe Nr. 17. Auch sonst kann im Profil keine gesetzmäßige Beziehung zwischen dem Eisen- und dem Borgehalt festgestellt werden.

Es bleibt noch übrig, die gefundenen Borgehalte der Kalksteine des Muschelkalkes und der Tongesteine des Röts mit denen anderer Karbonat- und Tongesteine zu vergleichen. In Tab. 4 ist das für die Karbonatgesteine geschehen.

Die Zusammenstellung zeigt, daß der Borgehalt der Kalksteine von Steudnitz größenordnungsmäßig mit dem anderer Kalksteine zusammenfällt. Die Borgehalte der frischen, blaugrauen Kalksteine sind doppelt so hoch, die der gelbbraunen etwa halb so groß wie die von Kalksteinen aus der Schweiz, Schottland und Lappland. Der Mittelwert für Kalksteine, den V. M. Goldschmidt (1932 b) ohne nähere Angaben macht, liegt merklich tiefer. Auch der Borgehalt der Dolomite ist nach V. M. Goldschmidt (1932 b) sehr gering. Der von ihm noch mit angeführte etwa hundertmal größere Borgehalt eines Zechsteindolomits vom Kaliwerk Glückauf, Sondershausen, steht nach ihm sicher mit den marinen Salzablagerungen der gleichen Fundstelle in Beziehung. Von Eisenkarbonatgesteinen liegen erst wenige Borbestimmungen vor. S. Palmquist (1935) fand für drei Siderite von Skåne, Schweden, recht erhebliche Borgehalte von 30—160 g/t.



Tabelle 4

Gesteinsart	Borgehalt g/t	Literatur
Kalksteine Schweizer Jura und Schweizer Alpen . . . . .	11	A. Hasler (1942)
Kalksteine Schottland . . . . .	10	R. L. Mitchell (1944)
Karbonatgesteine Lappland . . .	9	Th. G. Sahama (1945)
Kalksteine des Muschelkalkes, blau- grau, frisch, Jena . . . . .	26	diese Arbeit
Kalkstein des Muschelkalkes, gelb- braun, Jena . . . . .	5	diese Arbeit
Kalksteine ohne nähere Angabe .	3	V. M. Goldschmidt und Cl. Peters (1932 b)
Dolomite Jura und älter . . . . .	2	V. M. Goldschmidt und Cl. Peters (1932 b), ohne Zechsteindolomit aus d. Kaligrube Sondershaus.
Mittel aller Kalksteine . . . . .	10	
Mittel aller Karbonatgesteine . . .	8	

Da die Menge der Sideritgesteine im Vergleich zu den Kalksteinen und Dolomiten nur gering ist, wird das in Tab. 4 angegebene Mittel von 8 g/t für alle Karbonatgesteine nicht wesentlich erhöht.

Einen Vergleich des Borgehaltes der Röttongesteine mit dem anderer toniger Gesteine zeigt Tab. 5.

Die Borkonzentrationen der Röttone von Göschwitz stimmen gut mit denen toniger Gesteine aus anderen Gegenden überein. Ein Unterschied zwischen sapropelitischen und normalen Tongesteinen ist nicht vorhanden. Das Mittel der in der Tabelle angeführten Borgehalte der Tongesteine ergibt sich zu 79 g/t, ein Wert, dem der der Göschwitzer Röttone sehr nahe kommt.

In der Tabelle nicht mit angeführt sind zwei Konzentrationsangaben von V. M. Goldschmidt und Cl. Peters (1932 a und b), die die der Tabelle um das Dreifache übertreffen. Nach den genannten Autoren enthält eine Durchschnittsmischung aus 36 Tonschiefern 310 g B pro t, desgleichen zwei Proben von Dictyonemaschiefern von Norwegen und zwei marine Tonschiefer aus dem Ruhrgebiet. In seiner „Geochemistry“ erwähnt zwar V. M. Goldschmidt (1954) im Text diese Extremwerte kurz, bringt sie aber nicht in der Tab. LVIII, in der er die Borgehalte von tonigen Sedimenten zusammenstellt. Diese Extremwerte bedürfen einer Nachprüfung. Der Borgehalt der Salztone schwankt nach W. Biltz und E. Marcus (1911) und V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters (1932 b)

Tabelle 5

Gesteinsart	Borgehalt g/t	Literatur
Lias Tone, schwarz, Schweden . .	70	Landergren (1945)
Rhät Tone, Schweden . . . . .	100	Landergren (1945)
Röt Tone, Göschwitz . . . . .	82	diese Arbeit
Schiefer, Schweizer Alpen . . . .	93	A. Hasler (1942)
Schwarze Schiefer, Südlappland . .	30	T.G.Sahama (1945)
Alaunschiefer, Südschweden . . .	115	Landergren (1945)
Obersilur. Schiefer, Schweden . .	60	Landergren (1945)
Ordovizische Schiefer, Schweden .	70	Landergren (1945)
Cambrische Schiefer, Schweden . .	100	Landergren (1945)
Marine Schlicke, Atlantik . . . . .	78	V. M. Goldschmidt und Cl. Peters (1932 b)
Marine Sedimente, Südschweden .	90	Landergren (1945)
Marine Sedimente, Thyrrhenisches Meer . . . . .	57	Landergren (1948)
Mittel aus obigen Werten . . . .	79	

zwischen Spuren und 1550 g/t. Die Schwankungen dieser Borkonzentrationen erklären sich leicht aus der erheblichen Inhomogenität der Tongesteine, die man als „Salzton“ bezeichnet, ihr absolut hoher Gehalt aus der Verbindung mit marinen Salzlagerstätten. Ein rezenter Salzwassersapropel aus dem Balchasch-See enthält nach L. Guljaeva (1942) 121—202 g B pro t.

### Literatur

- Baron, H., Vereinfachte Bestimmung des Bors in Pflanzen mit 1,1'-Dianthrind. Z. anal. Chem. **143**, 339 (1954).
- Biltz, W., und Marcus, E., Z. anorg. Chem. **72**, 302, 306, 308 (1911).
- Goldschmidt, V. M., und Peters, Cl., Zur Geochemie des Bors. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 402, 1932 a.
- Goldschmidt, V. M., und Peters, Cl., Zur Geochemie des Bors II. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 529, 1932 b.
- Goldschmidt, V. M., Geochemistry. Oxford, 286 (1954).
- Guljaeva, L., Dokl. Akad. Nauk UdSSR [2] **37**, 28 (1942).
- Hasler, A., Landwirtsch. Jb. Schweiz. **56**, 486 (1942).
- Heide, F., und Singer, E., Zur Geochemie des Kupfers und Zinks. Naturwiss. **37**, 541 (1950).
- Heide, F., und Christ, W., Zur Geochemie des Strontiums und Bariums. Chemie d. Erde **16**, 327 (1953).
- Heide, F., und Moenke, H., Zur Geochemie des Arsens. Chemie d. Erde **17**, 181 (1955).
- Heide, F., und Lertz, H., Zur Geochemie des Bleies. Chemie d. Erde **17**, 217 (1955).
- Heide, F., und Böhm, G., Zur Geochemie des Quecksilbers. Chemie d. Erde **19**, 198 (1957).
- Landergren, S., Contribution to the geochemistry of boron. The Distribution of boron in some Swedish sediments, rocks and iron ores. The boron

- cycle in the upper lithosphere. Ark. Kem. Min. A **19**, Nr. 26. 14, 17, 18, 20, 22 (1945).
- L a n d e r g r e n, S., Göteborgs Kungl. Vetensk.-Vitterhets-Samh. Handl. B [6] **5**, Nr. 13. 34—46 (1948).
- M i t c h e l l, R. L., The distribution of trace elements in soils and grasses. Proc. Nutrition Soc. Engl. a. Scot. **1**, 183 (1944).
- P a l m q u i s t, S., Medd. Lunds geol.-mineral. Inst., Nr. 60. 1/204, 120 (1935).
- R e i c h a r d t, W., Ein zusammenhängendes Röt-Muschelkalkprofil nördlich Jena. Z. D. Geol. Ges. **84**, 779 (1932).
- S a h a m a, Th. G., Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch-Lappland. Bull. Comm. géol. Finlande, 135 (1945).

Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. Fritz Heide, Jena, Mineralogisches Institut der Universität.

# Mineraluntersuchungen am Würm-Löß südniedersächsischer Lößfluren als Voraussetzung für die Mineralanalyse verschiedener Lößbodentypen

Von **F. Scheffer, B. Meyer** und **E. Kalk**, Göttingen

Mit 6 Abbildungen im Text

Eine vollständige mineralogische Untersuchung von Bodenentwicklungsprozessen und Verwitterungserscheinungen im Bodenprofil setzt eine weitgehende, primäre sedimentäre Gleichförmigkeit über die gesamte Profiltiefe voraus und die Möglichkeit, die untersuchten Bodenhorizonte nicht nur untereinander, sondern auch mit dem im bodenkundlichen Sinne unveränderten Ausgangsmaterial, dem C-Horizont, zu vergleichen. Nur wenn die zweite Forderung erfüllt ist, kann bei der Mehrzahl unserer Lößbodentypen eindeutig entschieden werden, ob die beobachteten morphologischen Verwitterungsmerkmale einzelner Mineralkomponenten oder die durch quantitative Methoden ermittelten Mineralanteile und die Anteilverschiebungen im Lößmaterial tatsächlich der postsedimentären Verwitterung zuzuschreiben sind, oder ob sie bereits primär in der Sedimentationsabfolge des Lösses auf Grund präsedimentärer Verwitterungseinflüsse vorgebildet waren. Für den überwiegenden Teil der südniedersächsischen Lößflächen entfällt diese Vergleichsmöglichkeit, da die Lößpakete über dem mesozoischen oder quartären Untergrund so geringmächtig sind (2 m), daß das gesamte Lößmaterial bis auf die Basis in die Bodenbildungsprozesse (oder den Grundwasserbereich) mit einbezogen ist, ohne daß Reste von unverändertem C-Horizont erhalten sind. Um als Grundlage für bodenmineralogische Untersuchungen an verschiedenen Lößbodentypen allgemeine Kenntnisse über die Beschaffenheit des Löß-C-Materials zu erlangen, wurde die vorliegende Arbeit an mächtigeren Lößprofilen des an Windschattenzonen reicheren subherzynen Berglandes durchgeführt, in denen die C-Horizonte unverändert und sedimentationsgeschichtlich gliederbar aufgeschlossen waren.

Unter den Faktoren, welche die Entwicklung der Lößböden steuern, steht das Lößmaterial mit seiner Korngrößen- und Mineralzusammensetzung selbst an erster Stelle. Das in den Lößfluren des südniedersächsischen Raumes auftretende Mosaik verschiedener Lößbodentypen



ist nicht zuletzt durch das oberflächliche Anstehen verschieden alter und unterschiedlich zusammengesetzter Lösssedimente bedingt. So können z. B. die gegenüber den Würm-Lössen wesentlich karbonatreicheren Rib-Lösse (bis zu 20%  $\text{CaCO}_3$ ) an Stellen oberflächlichen Austrittes die unter den Klimabedingungen des Holozäns potentielle Verwitterung so stark gehemmt haben, daß auf diesen Substraten (ungestörte Lagerung vorausgesetzt) heute noch pseudotschernosemartige Entwicklungsstadien der Lessivésérie vorherrschen. Andererseits kann auch die totale präsedimentäre Verarmung in den sauren, jungtundrenzeitlichen Lössen der Hochflächen (vgl. Schönhal's, 1, 2) eine stärkere morphologische Profilentwicklung unterbinden. Doch auch die stratigraphisch erwiesene Gleichaltrigkeit von Lößpaketen bietet nicht immer die Gewähr für eine übereinstimmende Lößzusammensetzung. Innerhalb eines sedimentationszeitlich definierten und äußerlich homogen scheinenden Lößpaketes können in der Sedimentationsabfolge von unten nach oben schwankende Verteilungsspektren von Korngrößen (Sandwarven, vgl. Ackermann, 3) und Mineralarten die quantitative Untersuchung der durch Bodenbildungsprozesse in den Profilen hervorgerufenen Mineralartenverschiebungen erschweren. Daneben muß auch berücksichtigt werden, daß rein strukturelle Veränderungen der chemisch unveränderten Windsedimente in spätglazialen Klimaabschnitten, wie Verschwemmungen oder Kryoturbationen, von vornherein die Bodenentwicklung in andere Richtungen drängen können, so z. B. durch Begünstigung von Pseudogley-Prozessen.

Da unsere Untersuchungen hauptsächlich den Raum Hildesheim — Leinetalgraben (Göttingen) — Kassel umfassen und es das Ziel dieser Arbeit war, trotz der angeführten prinzipiellen Schwierigkeiten zu einer über den lokalen Bereich hinaus für den übrigen südniedersächsischen Raum gültigen Aussage über das C-Material der Lößböden zu gelangen, wurde die Untersuchung auf Lößmaterial beschränkt, das folgende Voraussetzung erfüllte: Nicht von Grund- oder Sickerwasser beeinflusster, zeitlich sicher festzulegender, nicht abgetragener, nach dem morphologischen Befund typischer, in ursprünglicher äolischer Sedimentationsstruktur (Porengefüge) befindlicher Löß mit einer möglichst weiten Oberflächenverbreitung.

Aus diesen Gründen wurden die mineralogischen Untersuchungen unter voller Berücksichtigung der neueren lößstratigraphischen Erkenntnisse (vgl. Brunnacker, 4; Freising, 5; Schönhal's, 6) auf den Würm-Löß, namentlich den jüngeren, oberflächlich am stärksten verbreiteten Haupt-Würm-Löß (Würm II b)<sup>1)</sup> beschränkt. Dieser weist als Schotterflur- und Fließschuttauswehung über große Flächen der subhercynen Landschaften hinweg — auf Grund seiner geologisch stark gemischten periglazialen Liefergebiete — eine nicht allzu stark

<sup>1)</sup> Löß III a Freising's, II Brunnackers, III Schönhal's'.

schwankende Korngrößen- und Mineralzusammensetzung auf. Ausnahmen hiervon stellen hauptsächlich die feinsandreichereren Löss- und Gemenglöss- der nördlichen Randzonen des niedersächsischen Würmlößgürtels dar und die im Windschatten geschlossener Buntsandsteinhöhen liegenden Würmlößfluren des Berglandes, so z. B. die Löss- der Untereichsfeldscholle und des östlichen Sollingvorlandes, die hohe Anteile an Buntsandstein-Frostdetritus enthalten.

Zum Vergleich und zur Abstimmung unserer Ergebnisse auf die lößpetrographischen Verhältnisse der benachbarten Landschaftsräume wurden folgende neuere lößmineralogische Arbeiten herangezogen: Schroeder (7) über Löss- und Lößböden der Umgebung Hannovers (Deistervorland), Schachtschabel (8) über Lößböden Mitteldeutschlands, Kubach (9) über Lößböden des nordhessisch-thüringischen Raumes, Jung (10) über den Löß von Derenburg (Harz), Huffman (11) über lößvermischte Kalksteinverwitterungslehme der Umgebung Göttingens; ferner Salger (12) über Lößlehme der Iller — Lech-Platte.

Im Hinblick auf die spätere mineralogische Untersuchung von Bodentbildungsprozessen waren der Mineraluntersuchung am unveränderten Würmlößmaterial folgende Aufgaben gestellt:

- a) Quantitativ: Die Aufnahme von Korngrößenspektren und Mineralverteilungskurven, um später die infolge unterschiedlicher Verwitterungsresistenz oder Verlagerung im Zuge der Bodenbildung bewirkten Verschiebungen zu erfassen.
- b) Qualitativ: Die Beobachtung der bereits primär an den Lößmineralen sichtbaren Verwitterungserscheinungen zur Unterscheidung von den sekundär durch Bodenbildung bewirkten.

Der letztgenannte Punkt ist insofern wichtig, als die Löss- das Produkt periglazialer Frostaufbereitung älterer Boden- und Verwitterungsbildungen darstellen und viele morphologisch erkennbare Verwitterungserscheinungen der in den Lößböden enthaltenen Minerale nicht der holozänen Verwitterung zuzuschreiben sind, sondern auf die starken präsedimentären Einflüsse der Tertiär- und älteren Pleistozänverwitterung zurückgehen, so daß hier eine genaue Unterscheidung notwendig wird.

Da die bisher an Lössen und Lößböden zur mineralogischen Charakterisierung durchgeführten Untersuchungsmethoden für die vorliegenden Fragestellungen als nicht ausreichend erschienen, wurden nach einer sehr viel stärker als üblich vorgenommenen Korngrößenfraktionierung neben den herkömmlichen Methoden (Röntgenographie, DTA, chemische Analysen usw.) besonders die Polarisationsmikroskopie und die, auch auf feinere Fraktionen anwendbaren, mineraloptischen Verfahren der Phasenkontrast- und Grenzdunkelfeld-

mikroskopie in den Vordergrund gestellt. Dies geschah auch in der Absicht, die morphologisch erkennbaren Verwitterungserscheinungen an den einzelnen Mineralkörnern zu erfassen, um damit später die qualitative Beurteilung von Bodenbildungsvorgängen zu ermöglichen. Rein qualitative Untersuchungsverfahren (13) oder einfache statistische Auszählungen hatten sich nämlich auf Grund von Versuchen an Lößböden (Lessivés) als nicht weiterführend erwiesen, da bei den geringen Mengen verwitterungsfähiger Komponenten im Löß sedimentäre Schwankungen innerhalb der Profile das Verwitterungsbild stark verfälschen können.

Folgende Verfahren wurden unter anderen angewandt:

1. Schonende Fraktionierung ohne Zerstörung der Hüllen, manuelle Dispergierung in  $n/100$   $\text{NH}_4\text{OH}$ , 24 stündige Schüttelung. Quantitative Abtrennung im Atterbergzylinder. Die Fraktionsgrenzen wurden auf Grund einer linearen Teilung der logarithmischen Atterberg-Abszisse gebildet: 0,63 — 2 — 6,3 — 20  $\mu$  usw.
2. Schwermineraltrennung in den Fein- und Grobschluff-Fraktionen mittels des „weiten Hahnes“ nach Correns (14); Filtration der Leichtmineralfraktionen über Hartfilter, Reinigung mit Alkohol, Anreicherungen der Schwerminerale bis auf 85%.
3. Herstellung von fixierten Gelatine-Streupräparaten mit Auswechsellmöglichkeit der Immersionsflüssigkeiten. Untersuchung der Fraktionen bis herab zu 1  $\mu$  mittels Polarisations-, Phasenkontrast- und Grenzdunkelfeldmikroskopes der Firma Zeiß, Göttingen. [Näheres zu diesen Verfahren siehe Kalk (15) 1956.]
4. Untersuchung der Tonfraktionen mit und ohne Glyzerinaufweitung durch Debye-Scherrer- und Texturaufnahmen nach J a s m u n d (unveröffentlicht).

Um die Schwierigkeiten in der Darstellung einer statistischen Auswertung aller Analysen zu umgehen, wird im folgenden so verfahren, daß die an einem als typischem Durchschnittslöß in der Nähe von Einbeck (Straße Einbeck — Hannover) ermittelten Würm-Lößpaket vorgefundenen Mineralverhältnisse als Repräsentativwerte herausgestellt werden. Wenn sich bei einzelnen Mineralarten stärkere regionale Abweichungen hiervon ergeben, wird im Text darauf hingewiesen.

Abb. 1 gibt den Schwankungsbereich der Summenkurven von 59 sicher als Würmlöß identifizierten Lößproben aus dem Raum Helmstedt — Hannover — Hameln — Kassel — Harzrand wieder. Trotz schwankender Lage der Korngrößen-Verteilungsmaxima im Schluffbereich zwischen 15 und 100  $\mu$ , die im wesentlichen durch wechselnde

Quarz-Glimmeranteilen bedingt sind, erreicht der summierte Anteil der Tonfraktionen unter  $2\ \mu$  beim unveränderten Löß in übereinstimmender Weise durchschnittlich 10%, selten 15%.

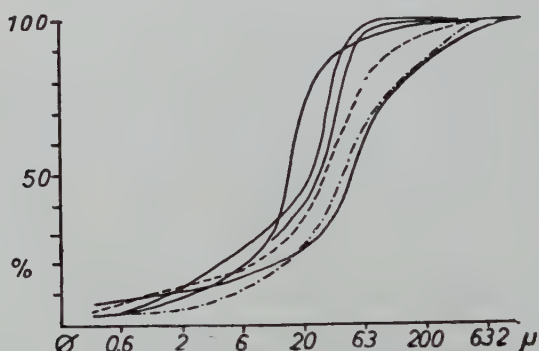


Abb. 1. Summenkurven unveränderter Windlöße.

Abb. 2 gibt die Mineralverteilung im Einbecker Würmlöß wieder. Die Mehrzahl der Mineralarten zeigt darin ein Überwiegen ihrer absoluten Mengenanteile innerhalb der Schluff-Fractionen. Eine auffällige Abweichung davon findet sich bei den Mineralen der Glimmer-

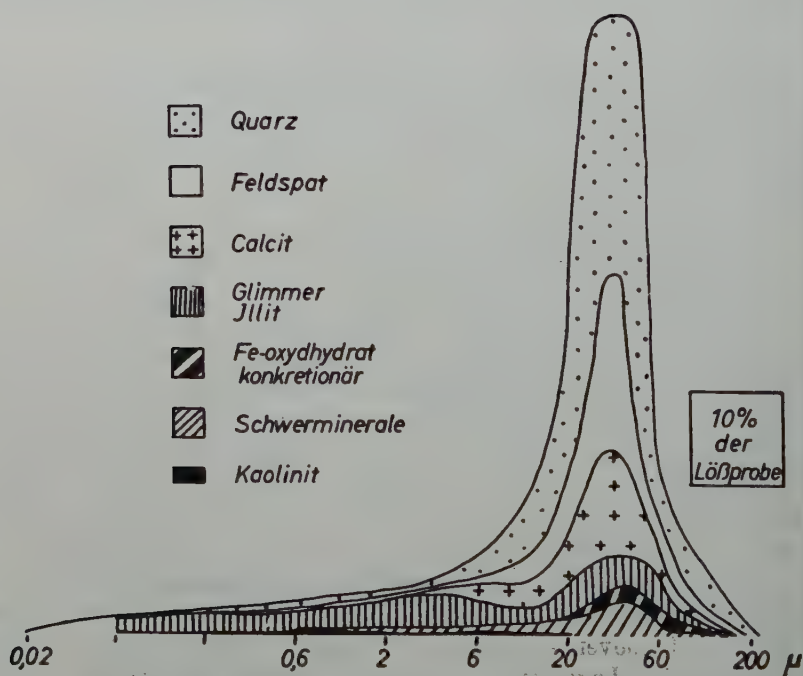


Abb. 2. Verteilungsdiagramm der Mineralgruppen im Würm-Löß.



Illitgruppe, die keinen ausgeprägten Verteilungsschwerpunkt besitzen und den Hauptanteil der Tonkomponente bilden. Die Verteilung der nur in geringen Mengen vorhandenen Kaolinitteilchen erklärt sich aus der schuppenförmigen Anordnung auf größeren Mineralteilchen. Bei den Calcitteilchen dürfte sich der Anteil in den feineren Fraktionen geringfügig erhöhen, da die feinkristallinen Anteile der verkittenden oder wulstigen Auflagerungen von postsedimentären Calcitneubildungen auf größeren Mineralteilchen quantitativ nicht gesondert zu erfassen waren.

Tab. 1. Durchschnittliche Mineralanteile in unverändertem Würm-Löß (in Korn-% der gesamten Lößprobe)

Mineralgruppe	%	Hauptkomponenten	
Quarz . . . . .	49		
Feldspäte . . . . .	15	Orthoklase . . . . .	7
		Plagioklase . . . . .	8
Karbonate . . . . .	12		
Glimmergruppe . . . . .	17	Illite . . . . .	8
		Muskovit . . . . .	4
		Biotit . . . . .	2
		Chlorit . . . . .	1
		gebl. u. zers. Glimmer usw.	1
Fe-Konkretionen und -Krusten . . . . .	2		
Schwerminerale . . . . .	5	Epidot . . . . .	1,3
		Hornblende . . . . .	1
		Opak . . . . .	0,7
		Granat . . . . .	0,4
		usw.	
Kaolinit . . . . .	0,7		

### Q u a r z

Der Quarz steht mit mindestens 40—55% anteilmäßig an der Spitze aller Lößminerale. Mit maximal 80% in der Feinsandfraktion (siehe Verteilungsdiagramm Abb. 3) und über 50% in den beiden Schluff-Fraktionen zeigt er einen sehr stark ausgeprägten Verteilungsschwerpunkt im Korngrößenbereich zwischen 20 und 63  $\mu$ . Damit decken sich diese Befunde weitgehend mit den bei Schroeder (7) zusammengestellten Ergebnissen älterer Lößarbeiten. Vom bodenkundlichen Standpunkt aus ist die Quarzkomponente infolge ihrer Lösungsresistenz unter den postglazialen Verwitterungsbedingungen höchstens als stabile Bezugsgröße interessant. Folgende Ergebnisse der morphologischen Untersuchung der Quarzoberflächen müssen jedoch

im Hinblick auf die Beurteilung postsedimentärer bodenkundlicher Vorgänge erwähnt werden:

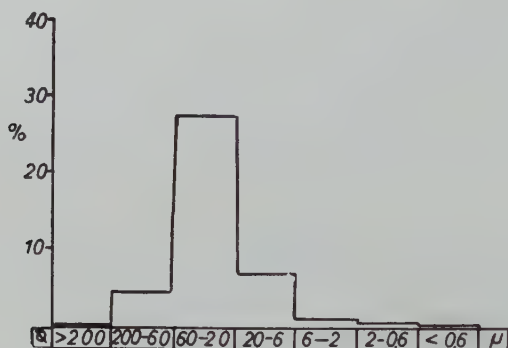


Abb. 3.

Verteilungsdiagramm des Quarzes (Mengenangaben in % vom Gesamtlöß).

1. Bestimmte Anteile der weißen oder oberflächlich diffus schwach ockerfarbenen Quarzkörner sind präsedimentär (Tertiärklima, Mesozoikum?) durch Lösungsverwitterung stark genarbt, geätzt oder unter Zurücklassung warziger Oberflächenreste abgeschält worden.
2. Diese Narbenflächen sind bevorzugte und geschützte Ausscheidungspunkte für schuppige oder wulstige Sekundärbildungen von Carbonaten, die von hier aus in mikrokristalliner Form ihre verkittende, lößstabilisierende Wirkung entfalten.
3. Die durch Narbung hervorgerufene „Oberflächenmattierung“ ist keinesfalls ein Beweis für Windtransport, wie dies Cailleux (18) für die Mattierung von Feinsandfraktionen (400 bis 1000  $\mu$ ) annimmt. Auffällig ist nämlich im Gegensatz zu den Beobachtungen Schroeders (7) und Jungs (10), der Verteilungsdiagramme von Abrundungsgraden ermittelte, der relativ hohe Gehalt an nur schwach gerundeten oder scharfkantigen Bruchstücken mit völlig glatten, ungenarbtten Oberflächen. Sehr oft ist dabei die Narbung oder Ätzung nur auf kleine gerundete Partien der Oberfläche beschränkt, während sonst scharfe Kanten und unangeätzte Flächen vorherrschen.
4. Diese scharfkantigen Sektoren aus ehemals kugeligen, ellipsoidischen oder allgemein stark durch präsedimentäre Ätzung gerundeten Körpern, wie sie z. B. im Rhät- oder Buntsandstein enthalten sind, stützen die Auffassung von Beskow und Dücker (19), die als wesentlichen Prozeß der Lößbildung die prä- und parasedimentäre Frostspaltung der Ge-

steine und der bereits vorher unterschiedlich stark verwitterten Mineralkörner zu Schluffgrößen betrachten.

5. Idiomorphe Quarzkörner traten nur gelegentlich in Spuren auf. Eine unterschiedlich starke präsedimentäre Anätzung der Kristallflächen des Quarzes (vgl. S e h u m a n n, 20) konnte nicht festgestellt werden.
6. In den Quarzkörnern sind Bläscheneinschlüsse häufig, die z. T. flächenhaft in den Körnern angeordnet sind. Solche Flächen scheinen bevorzugte Sprengflächen bei der periglazialen Frostverwitterung gewesen zu sein.
7. Bei dieser Frostsprengung wurden teilweise mehr oder weniger idiomorph ausgebildete Schwermineraleinschlüsse freigesetzt oder aufgedeckt, was für die verwitterungsmorphologische Beurteilung der Schwermineralkomponente von Bedeutung ist.

### F e l d s p a t

Die Feldspäte zeigen bei Mengenanteilen von rund ein Drittel des Quarzes (13—15% der Lößproben) das gleiche typische Verteilungsmaximum in der Fraktion 20—63  $\mu$ . Ein Vergleich der prozentualen Verteilungskurven ergibt jedoch im Gegensatz zum Quarz einen weniger steilen Abfall zu den feineren Fraktionen (unter 20  $\mu$ ) hin. Die Ursache liegt darin, daß sich die Feldspatverteilungskurve additiv aus den Verteilungskurven der Alkalifeldspäte und Plagioklase zusammensetzt, die einen voneinander abweichenden Verlauf aufweisen (Abb. 4). Während sich in der Fraktion 20—63  $\mu$  der Feldspatanteil etwa zur Hälfte aus Alkalifeldspäten und Plagioklasen zusammensetzt, überwiegen in der gröberen Fraktion die Alkalifeldspäte; unter 20  $\mu$  ist das Schwergewicht sehr stark auf die Plagioklase verlagert. Als Ursache hierfür muß wiederum die präsedimentäre Staubsandzerkleinerung der Mineralkörner angesehen werden. Hierbei kamen bei den Feldspäten gegenüber dem Quarz die gut ausgebildeten Spaltflächen und herausgewitterten Lamellen als zusätzliche Angriffspunkte in Betracht. Infolge häufiger Verzwillingung und besserer Idiomorphie zeigen die Plagioklase eine wesentlich stärkere mechanische Anfälligkeit (vgl. die Stellung der Plagioklase und besonders des Albits — hier wesentlicher Gemengteil — in B e c k e s idioblastischer Reihe). Da das Lößmaterial während und nach seiner Sedimentation zweifellos noch weiterhin einer starken oberflächlichen Frosteinwirkung unterlag, kann eventuell zu diesem Zeitpunkt noch mit einer weiteren Zerkleinerung der Plagioklaskomponente gerechnet werden, die aus der heutigen Betrachtung heraus als „parasedimentär“ bezeichnet werden muß, und die noch einmal die widerstandsfähigen Orthoklase mehr verschonte. Bei geochemischer Betrachtung ergibt sich aus dem Alkalifeldspat/Plagioklas-Verhältnis von 1 : 1 (bezogen auf den Gesamt-

feldspat) eine relative Verminderung der leichter von der Verwitterung angreifbaren Kalk- und Kalknatronfeldspäte gegenüber der allgemeinen

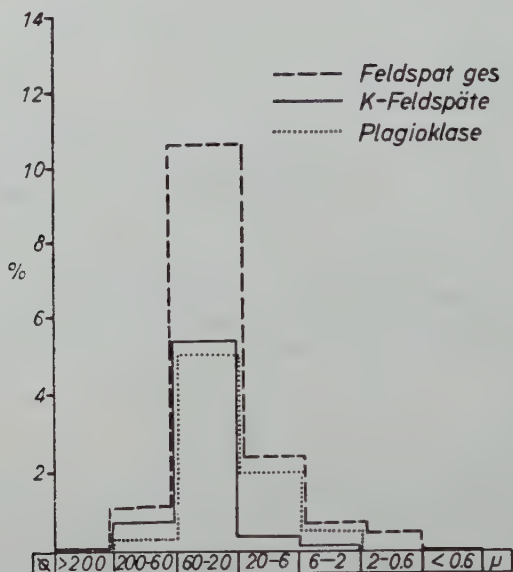


Abb. 4. Verteilungsdiagramm der Feldspäte (Mengenangaben in g/100 g Löß).

Zusammensetzung der Sedimente (Correns, 21). Die Orthoklas/Plagioklas-Verhältnisse sind jedoch in den verschiedenen Sedimentationsräumen starken Schwankungen unterworfen, wie z. B. die Untersuchungen Schröders (7) an den Lössen um Hannover gezeigt haben, bei denen wesentlich weitere Verhältniszahlen ermittelt wurden. Ursache hierfür dürften die geologisch unterschiedlich zusammengesetzten Ausblasungsgebiete gewesen sein, denn zweifellos ist der Selektierungsprozeß der Feldspatkomponenten in den Lößproben ein präsedimentärer, der nicht die nacheiszeitlichen Verwitterungsverhältnisse, sondern die Mineralzusammensetzung in den Ausblasungsräumen widerspiegelt, die — sofern es sich dort bereits um Sedimente handelte — ebenfalls schon präsedimentär hervorgerufen sein konnte.

Die durch die präsedimentäre, warmklimatische Lösungsverwitterung hervorgerufene Oberflächengestaltung der Körner ist bei den leichter verwitterbaren Feldspäten noch ausgeprägter als beim Quarz. Tiefe Karren und Korrosionstaschen sind unabhängig von der Feldspatart häufig. Im Gegensatz zum Quarz sind jedoch die körnigen, gerundeten Feldspatteilchen im wesentlichen auf die Fraktionen über 60 μ beschränkt, während in den Schluff-Fraktionen bei allen Feldspatarten ein starkes Vorherrschen scharfkantiger oder nur schwach gerundeter Mineralbruchstücke mit überwiegend ungeätzten Flächen



zu beobachten ist. Gerad- und parallelkantige Feldspatkörner sind sehr häufig, und neben den leistenförmigen Bruchstücken der Plagiokläse treten besonders die kurzsäuligen der Alkalifeldspäte auf. Diese Befunde weisen noch einmal auf den für die Lößbildung als entscheidend angesehenen präsedimentären Prozeß der Frostzerkleinerung hin, der sich an der Feldspatkomponente wegen ihrer typischen Kristalleigenschaften besonders stark auswirken konnte.

Da Fragen nach den Liefergebieten hier nicht behandelt werden können und die Zusammensetzung der Feldspatkomponente wegen ihrer relativ hohen Verwitterungsresistenz unter den Bedingungen unserer meisten Lößböden von geringer Bedeutung ist, kann auf eine statistische Auswertung der Schwankungsbreite in der Zusammensetzung der Feldspatgruppe verzichtet werden.

### Karbonate

In dieser Gruppe ist praktisch nur Calcit enthalten. Die primäre, pleistozäne Korngrößenzusammensetzung der Calcitkomponente in den C-Horizonten der Lößböden läßt sich heute nicht mehr vollständig erfassen, da infolge der relativ hohen Lösungsgeschwindigkeiten bereits parasedimentär oder kurze Zeit nach der Sedimentation auch in größeren Tiefen der Lößprofile durch Karbonatauflösung und -neubildung Verschiebungen in der Korngrößenzusammensetzung und in den qualitativen Verhältnissen eingetreten sind (vgl. Schönhal's, 22). Äußerlich treten diese Prozesse in der Stabilisierung der Lößwände in Erscheinung, die hauptsächlich auf eine feinkristalline Karbonatverkittung der Mineralkörner zurückgeführt werden kann. Qualitativ kann festgestellt werden, daß schon die Feinschluff-Fraktion (6—20  $\mu$ ) fast völlig aus idiomorphen oder wenigstens kantengeraden, nicht geätzten Calcitneubildungen (überwiegend in Form flachschuppiger Sekundärbildungen auf anderen Mineralkörpern entstanden) und aus traubig-wulstigen Resten mikrokristalliner Calcitüberzüge anderer Minerale besteht.

Erst in der Feinsand- und Grobschluff-Fraktion (200—20  $\mu$ ), in der die Karbonate allerdings wie Quarz und Feldspat einen deutlichen Verteilungsschwerpunkt (s. Abb. 2) aufweisen, bilden eindeutig primäre Calcitkörner die Hauptmasse der Karbonate. Als pleistozäne Liefergebiete kommen für diese Mineralkomponente folgende Areale in Betracht: a) die zum großen Teil aus Kalken zusammengesetzten fluvio-glazialen Schotterfluren und die rohen Kalkschuttfliëerden der Hänge (humus- und verwitterungslehmarne Rohböden mit Frostverwitterung), b) ehemalige Bodendecken (Kalksteinbraunlehm- oder Terra fusca-Relikte) der Hochflächen. Beide Oberflächenbildungen müssen zur Lieferung der Karbonatkomponente des Würm-Lößmaterials beigetragen haben. In den Hauptfraktionen 200—20  $\mu$  finden sich sowohl

die mechanischen Verwitterungsprodukte des rohen Kalksteinmaterials in Form ungefärbter, scharfkantiger, stufig gebrochener und wenig oder ungeätzt Calcitkristalle, als auch die Auflösungsprodukte ehemaliger Bodendecken in Form lösungsgerundeter oder stark löcherigtaschenförmig angeätzter Karbonatkörner, die entweder durch eine hauchdünne, homogene Eisenoxydhaut gleichmäßig schwach gelblich-bräunlich gefärbt sind, oder mit unterschiedlich dicken Wülsten, konkretionären Krusten und Plomben hydroxydischen Eisens versehen sind. In der größten Fraktion treten auch traubig-nierige oder stalaktitenförmige Karbonatkonkretionen präsedimentärer Lösungsverwitterung hinzu. Das Verhältnis zwischen rein mechanisch und lösungschemisch beeinflusstem Calcit beträgt etwa 1:1. Begleiterscheinungen zur Frostverwitterung von Kalkgesteinen als Bildungsursache des Löß-Calcits äußern sich in der häufigen Anwesenheit von Mikrofossilien, besonders Opalhohlformen (Spongiennadeln), Magnetitplättchen (?) und wenigen Kalksteinbröckchen in anderen Mineralfraktionen der Lößprobe. Diese könnten u. a. auf den Muschelkalk (bes.  $\text{mo}_2$ ) des Leine—Wesergebietes als Lieferant hinweisen. In Übereinstimmung mit K u b i e n a (23) kann festgestellt werden, daß nach Auflösung des Calcits ein Teil der Krusten und Beimengungen als feindisperser Gefügeanteil freigesetzt wird, doch sind die Mengen zu gering, um eine größere Bedeutung für den späteren Bodentypenprozeß der „Lessivierung“ zu erlangen.

### Glimmer-Illitgruppe

Das von allen anderen Mineralgruppen völlig abweichende Verteilungsdiagramm (Abb. 5) der Glimmer zeigt bei starken Schwankungen zwischen den einzelnen Korngrößenfraktionen und Fehlen

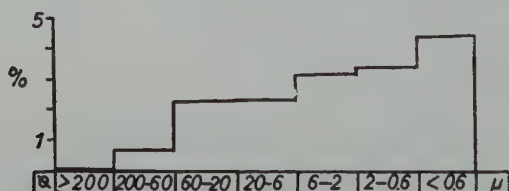


Abb. 5. Verteilungsdiagramm der Glimmer (Angaben in Gewichtsprozent vom Gesamtlöß).

eines Verteilungsschwerpunktes die Tendenz, zu den feinen und feinsten Fraktionen hin anzusteigen. Für diese Erscheinungen müssen folgende Ursachen herangezogen werden: a) abweichendes Sedimentationsverhalten infolge Blättchenform, b) stärkere Anfälligkeit für parasedimentäre Frost- und Transportzerkleinerung, c) postsedimen-

täre Druckinstabilität. Auch bei der Aufgliederung des Verteilungsdiagrammes in Verteilungskurven einzelner Glimmerminerale ergeben sich enorme, sedimentationsbedingte Schwankungen. Innerhalb eines Würmlößpaketes können, abgesehen von den Schwankungen der Glimmer-Korngrößenfraktionen, die Verhältniszahlen von Muskovit : Biotit : Chlorit von 4 : 2 : 1 bis 1 : 1 : 1 schwanken. Der glaziale Wechsel in den Lößliefergebieten hat jedoch nicht nur auf die Glimmerarten einen starken Einfluß ausgeübt, sondern auch auf die wechselnden Anteile von unzersetzten, frischen Glimmerarten und stark umgewandelten und in Zerkleinerung begriffenen, präsedimentären Verwitterungsformen der Glimmer, die innerhalb der Profile starken Schwankungen unterliegen. Die Herkunft wesentlicher Anteile der Verwitterungsbildungen kann auf Grund der schwachen, gelblichen Umhüllungen auf alte Silikat- und Kalkstein-Braunlehmdecken zurückgeführt werden.

Glimmerfraktionen 20—2  $\mu$  (mikroskopische Untersuchung):

Neben den in Tab. 1 angeführten Hauptkomponenten dieser Fraktion sind mitunter kleinere, jedoch stark schwankende Anteile von Vermiculit und Glaukonit (nicht über je 0,2% der Lößproben) nachweisbar, die beide ebenfalls präsedimentär entstanden sind. Besonders der Glaukonit weist Kantenrundung, Eisenhydroxydabscheidung und andere starke Verwitterungsmerkmale auf. Wie bei den anderen Mineralgruppen treten auch in der Glimmergruppe neben völlig unverwitterten Mineralkörnern stark angewitterte auf, sogenannte „zersetzte und gebleichte“ Glimmer (vgl. Tab. 1). In den unverwitterten Lößproben sind infolge ihrer höheren präsedimentären Verwitterungsresistenz die Anteile völlig unzersetzter oder nur wenig genarbter und nur schwach umkrusteter Muskoviteilchen wesentlich höher als beim Biotit. Dieser zeigt häufig bei inhomogener Auslöschung — wie auch der Chlorit — eine starke Neigung zum Aufblättern und Einreißen der Kanten, zur oberflächlichen Striemung (Spaltrisse senkrecht zur Hauptspaltebene), Abschuppung und starken Verkrustung (und Inhibition) mit freigesetztem Eisenhydroxyd. Doch müssen beide Glimmerminerale, Biotit wie Muskovit, als prä- und parasedimentäre (präglaziale Verwitterungs- und Bodenbildungen!) Ausgangsminerale für die großen Mengen an „gebleichten und zersetzten“ Glimmermineralen im Löß angesehen werden. Deren prozentualer Anteil nimmt in den feineren Fraktionen stark zu und leitet zu den Illiten der Tonfraktion über.

Von beiden Ausgangsmineralen konnten zahlreiche Übergangsstufen zu diesen Verwitterungsbildungen festgestellt werden (38). Der Muskovit zeigt bei zunehmender Narbung, Abschuppung und Zerkleinerung eine Abnahme der Achsenwinkelbeträge von 32—44° herab auf etwa 25° und eine gleichzeitige Verringerung der Doppel- und Lichtbrechungswerte. Umgekehrt zeigt der Biotit bei seiner wesent-



lich rascheren Auflösung in schuppenförmige Aggregate unter Zunahme der inhomogenen Auslöschung und Eisenhydroxydverkrustung einen langsamen Anstieg des Achsenwinkels auf  $25^\circ$ , wobei Färbung, Licht- und Doppelbrechung gleichfalls abnehmen (vgl. Schumann, 24; Correns u. Piller, 25). Diese festen Beziehungen zwischen Zersetzungsgrad und Größe des Achsenwinkels der Glimmer bestätigen sich bei der Untersuchung der Glimmerverwitterung innerhalb der rezenten Bodenbildung. Die Lichtbrechungswerte liegen bei relativ schwacher Doppelbrechung allgemein unter 1,60.

#### Tonfraktionen unter $2\mu$ (Röntgenuntersuchung)

Die Röntgenuntersuchung erweiterte den mikroskopischen Befund. Auf Grund der scharfen Begrenzung des (060)-Illit-Reflexes (Texturaufnahmen) auf  $1,50\text{ \AA}$  mußte nach Brindley (26) und Jasmund (27) auf das Vorherrschen der verwitterungsresistenteren dioktaedrischen Illite (Nagelschmidts „Muskovittyp“) geschlossen werden, zumal störende Quarzintensitäten ausgeschlossen werden konnten. Die sehr starke Intensität des Basisreflexes (002), die fast (001) und (003) entspricht, und die typische Intensitätsabfolge der Basisreflexe in allen untersuchten Textur- und Pulverpräparaten

$$(003)-(002)-(001)-(005)-(004)$$

weisen darauf hin, daß unter diesen dioktaedrischen Illiten mit einem Überwiegen der Al-reichen (Fe-armen) Glieder zu rechnen ist. Im unverwitterten Löß-C-Horizont ist jedoch allgemein gegenüber den „Lößlehm“ (Lessivé) eine relativ schwächere Intensität (002) zu beobachten, die geringe Anteile Fe-reicher Illite (aus der Biotitverwitterung?) nicht ganz ausschließen läßt. Die Muskovitanteile in den Tonfraktionen konnten nur an Hand der von van der Marel (28) vorgeschlagenen, bei uns scharf abgrenzbaren und nicht überlagerten Reflexe  $2,86-2,88$  und  $3,01\text{ \AA}$  erfaßt werden, da mit unseren Methoden die von Schroeder (7) verwertete Reflexverbreiterung bei  $10\text{ \AA}$  nicht gemessen werden konnte. Während in den Grobtonfraktionen ( $2-0,6\mu$ ) noch erhebliche Anteile von Muskovit ermittelt wurden (mindestens 10%), waren in den Feintonfraktionen unter  $0,6\mu$  nur bei völlig unverändertem Würmlößmaterial noch Spuren von Muskovit nachweisbar. Es kann auf Grund dieses Befundes angenommen werden, daß die Hauptmenge der dioktaedrischen Illite prä- und post-sedimentär in einem genetischen Zusammenhang mit der Muskovitkomponente steht.

Abgesehen von den geringen Kaolinit- und Muskovitanteilen können die Tonfraktionen  $0-2\mu$  annähernd als Illit-Quarzmischreihen aufgefaßt (7) und ausgewertet werden. In der Fraktion  $0,6-2\mu$  wurden so 20% Quarz und 65% Illit, in der Fraktion  $0-0,6\mu$  entsprechend



der Abnahme des Quarzes zu feineren Fraktionen hin 10—15% Quarz und 70% Illit ermittelt.

Neben der Kontrolle durch DTA, chemische Analyse und Kationenumtauschkapazität wurden die Fraktionen 2—0,6  $\mu$  phasenkontrastmikroskopisch untersucht. Tab. 2 zeigt, daß die Ergebnisse befriedigend mit dem Röntgenbefund an diesen Fraktionen übereinstimmen.

Tab. 2. Durchschn. Zusammensetzung der Fraktionen  
2—0,6  $\mu$  (Angabe in % der Fraktion)

Verfahren	Quarz	Illit/ Glimmer	Feldspat	Kaolinit	Calcit	Schwer- minerale
Röntgenanalyse	20	60—70	5	5—10	Spur	Magnetit Goethit Spur
Phasenkontrast	16	66	7	7	1	4

### Eisenoxydhydratbildungen

Der unverwitterte Löß enthält neben 0,6% opaken Schwermineralen — überwiegend Erzen, z. T. Magnetit des Muschelkalkes (?) und Hämatit des Buntsandsteines — etwa 1,6—2% aus goethitischem und hämatitischem Eisenoxydhydrat bestehende Konkretionen, Mineralaggregatbrücken oder vollständige Umkrustungen anderer Mineralkörner. Die Abgrenzung dieser Mineralgruppe ist deshalb keineswegs eindeutig, sondern zeigt fließende Übergänge zu den nur teilweise umkrusteten Mineralkörnern anderer Gruppen, besonders den stark zur Eisenoxydhydratabscheidung neigenden Calciten, Biotiten und Schwermineralen. Die Grenze ist etwa dort gezogen, wo sich bei nur lückenhafter Umkrustung die mineraloptischen Eigenschaften des umhüllten Kornes annähernd bestimmen ließen. Der chemisch ermittelte Gehalt an „freiem“ Eisen wird zwar hauptsächlich von den Konkretionen und Krusten dieser Gruppe gestellt, er verringert sich jedoch um die eingeschlossenen Mineralmengen und vergrößert sich um die in den anderen Mineralgruppen beschriebenen Teilkrusten aus Eisenoxydhydrat. Eine statistische Auswertung der Mineralauszählungen und -beschreibungen (Kalk, 15) ergab unter Heranziehung des nach Aguilera und Jackson (29) durch erschöpfende Extraktion in den Korngrößenfraktionen ermittelten freien Eisens, daß über den 2proz. Anteil an konkretionärem Eisenoxydhydrat hinaus mit einer mindestens 8—10 proz. Oxydhydratverkrustung der Lößmineral-Gesamtoberfläche gerechnet werden muß, wodurch auch z. T. die Lößfärbung mit bedingt ist. Trotz ihrer geringen Menge im Löß ist das Vorhandensein dieser Stoffkomponente auf Grund ihrer Verteilung und Reaktionsbereitschaft besonders mit feindispersen organischen Verbindungen als eine wesent-

liche Voraussetzung für den Lessivé-Prozeß (23) anzusehen. Ihre Entstehung und Verteilung ist ebenfalls den prä- und interglazialen Verwitterungsprozessen in alten Bodendecken, namentlich Silikat- und Kalksteinbraunlehen, zuzuschreiben.

### Schwerminerale

Das Verteilungsdiagramm der Schwerminerale (Abb. 6) zeigt wie das der meisten anderen Minerale ein deutliches Maximum in der Fraktion 63—20  $\mu$ , allerdings mit einem weniger steilen Abfall zu den feineren Fraktionen hin. Die Ursache hierfür kann eventuell in der größeren Sedimentationsgeschwindigkeit kleinerer Schwermineralteilchen mit hoher Dichte (z. B. der opaken Mineralanteile) beim Windtransport gelegen haben.

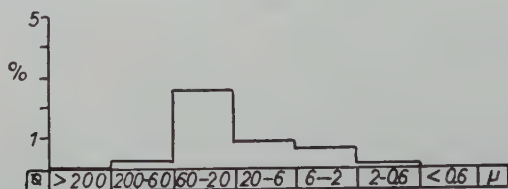


Abb. 6. Verteilungsdiagramm der Schwerminerale (Angaben in Gewichtsprozent vom Gesamtlöß).

Schwermineraluntersuchungen sind in letzter Zeit in zunehmendem Maße in der Sedimentpetrographie als Hilfsmittel für die Abgrenzung von Sedimentationsprovinzen und für die Sedimentgliederung verwendet worden (30, 31). Für den Löß liegen jedoch nur einige wenige Einzeluntersuchungen an weit verstreuten Vorkommen vor, vollständige lößstratigraphische Untersuchungen fehlen völlig. Vergleichsmöglichkeiten für unsere Untersuchungen sind nur in der Arbeit von Jung (10) gegeben. Edelmann (32) vermutete 1936 auf Grund von Schwermineraluntersuchungen zwei verschiedene Löss im Leine—Wesergebiet, einen granat- und epidothaltigen und einen granatfreien Epidotlöß. Nach unserer Auffassung muß es sich hierbei hauptsächlich um die Unterschiede zwischen Riß- und Würmlößen handeln, von denen der letztere granatreicher ist. Weyl (33) zieht aus dem Gehalt des Stuttgarter Lösses an wenig zersetzten basaltischen Hornblenden und Titanit den Schluß, daß eine parasedimentäre Beimengung freigelegter vulkanischer Aschen vorliegt. Solche Deutungen erfordern jedoch eine kritische Betrachtung, und auch der häufig gezogene Schluß (34), daß Schwermineralgehalt und -zusammensetzung wesentliche Kriterien für die ursprüngliche sedimentäre Gleichförmigkeit von Bodenprofilen seien, hat sich besonders in den Lößpaketen nicht immer als gültig erwiesen. Dieser Umstand erschwert auch die quanti-

tative Auswertung der Ergebnisse von Schwermineraluntersuchungen in Bodenprofilen für bodengenetische Fragestellungen, da die starken Sedimentationsschwankungen häufig die schwachen Verwitterungsgradienten überlagern.

Tab. 3 gibt die Zusammensetzung der Schwermineralfraktionen von unverwittertem Würmlößmaterial an. Die  $\pm$ -Werte sind nur hinter den Mineralen eingetragen, deren Anteile im Profil stärkeren Schwankungen unterliegen. Im Hornblende- und Epidotanteil, der zusammen ca. 60% der Schwermineralfraktion ausmacht, sind erhebliche Abweichungen gegenüber den Befunden Jungs (10) (wahrscheinlich Riß-LöBe) festzustellen.

Tab. 3. Durchschnittliche Zusammensetzung der Schwermineralfraktionen im Würm-Löß von Einbeck  
(Angaben in Kornprozent der Schwermineralfraktion)

Mineralart	Korngrößenfraktionen	
	200—63 $\mu$	63—20 $\mu$
Hornblende . . . . .	29	17
Epidot . . . . .	28 $\pm$ 5	23 $\pm$ 4
Opak . . . . .	11	18
Granat . . . . .	8	6
Zirkon . . . . .	5	4
Titanit . . . . .	5 + 5	4
Turmalin . . . . .	5 $\pm$ 3	3
Anatas . . . . .	2	5
Pyroxen . . . . .	1	4
Monazit . . . . .	1	3
Rutil . . . . .	1	2
Apatit . . . . .	2	1
Augit . . . . .	2	0,5
Brookit . . . . .	1	1—2
Vesuvian . . . . .	1	1
Spinell . . . . .	+	+
Sillimanit . . . . .	+	+
Disthen . . . . .	+	++
Gesteinsglas? . . . . .	0,5	+
Xenotim . . . . .	0,5	+

Schon die Untersuchungen Edelmanns (32) zeigen für den südniedersächsischen Raum starke Schwankungen in der Zusammensetzung der Schwermineralfraktionen. Diese betrifft die vier Hauptgemengteile, Hornblende, Epidot, Granat und opake Minerale, weniger aber die Korngrößenverteilung und den Gesamtanteil der Schwermineralfraktion am Löß. Auffällig hoch sind in der Löß-Sedimentationsprovinz des Leinetalgrabens die hohen Hornblendeanteile. Es ist zu

vermuten, daß der starke Wechsel in der Zusammensetzung auf einen Wechsel der Ausblasungsgebiete zurückzuführen ist (Basaltkuppen der Sollingscholle, Harzschotter im nördlichen Leinetalgraben, Mischschotter der Weserflur usw.). Da H u f f m a n n (11) Halloysit als Produkt der Basaltverwitterung im Göttinger Raum festgestellt hat, kann auf Grund geringer Halloysitanteile in der Grobtonfraktion (2 bis  $6\ \mu$ ) vermutet werden, daß die Basaltkuppen des Leine—Wesergebietes an der Lößlieferung mit beteiligt gewesen sind.

Während auf Grund der starken Streuungen eine quantitative Auswertung der Schwermineraluntersuchungen in Bodenprofilen wenig Erfolg verspricht, lohnt sich die morphologische Untersuchung der „Indikator“minerale dieser Mineralgruppe. Nach W e y l (33) sind an Hand der durch unterschiedliche Verwitterbarkeit bedingten Auflösungsformen der Schwermineralgruppe wichtige Aussagen über die Verwitterungsintensität der aus dem Löß entwickelten Bodenprofile abzuleiten. Daher ist es wichtig zu wissen, welche Verwitterungsformen der einzelnen Schwerminerale in dem noch unveränderten Lößmaterial der C-Horizonte bereits primär durch Anhäufung präsedimentärer Verwitterungsbildungen vorhanden sind. Bei W e y l (33) und H o p p e (35) finden sich Zusammenstellungen solcher morphologischer „Verwitterungsreihen“, die jedoch nach verschiedenen Methoden ermittelt sind und sich in manchen Angaben widersprechen. Eine verwitterungsmorphologische Untersuchung der Schwerminerale im C-Löß ergab — wie auch bei den übrigen Mineralgruppen — folgendes Bild: Es konnten fast alle bisher beschriebenen Auflösungsformen (besonders bei Granat, Augit, Epidot), Bruchbildungen (Turmalin, Zirkon), Abrundungen, Bleichungen (Hornblende) und Eisenoxhydhydratverkrustungen festgestellt werden, wobei nur die extremsten Verwitterungsstufen fehlten. Neben den ausgeprägten Verwitterungsformen tritt sowohl bei den leicht als auch bei den schwer verwitternden Mineralen ein hoher Prozentsatz (Epidot 30%, Hornblende 40%) lösungsschemisch wenig oder unberührter, z. T. idiomorpher Kristalle auf, was wiederum auf die präsedimentäre Vorbildung der Verwitterungsformen hinweist. Die nach P i l l e r (36, 37) teilweise als Verwitterungsneubildungen zu deutenden Anatas- und Brookitanteile in Löß und Lößböden müssen wohl ebenfalls ausschließlich als primär vorhanden angesehen werden, wobei auf den Anatasgehalt (32) des Buntsandsteins als Liefergestein hingewiesen sei. Unter den Schwermineralen verdienen in Zukunft die vulkanischen Gläser besondere Beachtung, da ihr wechselnd starkes Auftreten (parasedimentäre Beimischung von vulkanischem Aschematerial) wichtige stratigraphische Anhalte geben kann.

Für Epidot und Hornblende als Hauptgemengteile wurden 17-stufige Tabellen für die beobachteten Ausbildungsformen und Verwitterungsstadien aufgestellt und die Ätz- und Bleichwerte ermittelt. Unabhängig von den ermittelten Mengenanteilen ergab sich für die Horn-



blende ein Anteil von etwa 20% gebleichten und in Bleichung begriffenen und von 20% sichtbar geätzten Mineralkörnern. Beim Epidot betrugen die deutlich angeätzten Anteile etwa 25–30%, klüftig-spalt-rissige und mechanisch angewitterte Formen ca. 20%.

### Kaolinit

Auch Kaolinit kann bereits primär zu etwa 0,5% in den süd-niedersächsischen Würmlössen vorhanden sein und ist nicht als post-sedimentäre Verwitterungsneubildung aufzufassen, wenn er in den Lößböden ermittelt wurde. Er ist ausschließlich auf die feineren Korngrößengruppen beschränkt. In den Schluff-Fractionen tritt er vorwiegend in Schuppen auf Plagioklasen, zum geringen Teil auch auf Glimmer in Erscheinung. In den Tonfractionen ist er beim Texturverfahren eindeutig an Hand der nicht durch andere Komponenten überlagerten, scharf trennbaren Basisinterferenzen

(001) 7,15 Å — (002) 3,57 Å — (003) 2,37 Å — z. T. (004) 1,78 Å

zu identifizieren, während bei Pulveraufnahmen diese Interferenzen infolge zu geringer Mischungsanteile nicht sichtbar werden. Der Textur-effekt der feinen Kaolinitblättchen ist außerordentlich stark, so daß bei Anwendung des Texturverfahrens (16) selbst Anteile von 5% deutliche Interferenzen erzeugten. Durch das Sedimentationsverfahren konnten bei den Lößproben die Basisintensitäten der auf Grund von Mischreihen auf nur etwa 5–10% geschätzten Kaolinitanteile in der Tonfraktion 0,6–2  $\mu$  z. B. 80% der Intensität erreichen, welche die relativen Kaolinit-Basisinterferenzen in Pulvereichreihen beim Mischungsverhältnis 1:1 zeigten. In den Feintonfractionen erhöhten sich die relativen Intensitäten noch erheblich, doch ergab die rechnerische Auswertung der übrigen angewandten Methoden, daß hierfür gleichfalls die mit zunehmendem Zerteilungsgrad wachsenden Textur-effekte ausschlaggebend sein müssen. Der Kaolinitanteil übersteigt auch hier nicht 10% der Tonfraktion.

**Diskussion:** Die Untersuchungen des unveränderten Lößmaterials als Voraussetzung für die mineralogische Erfassung der Bodenbildungsprozesse hat folgendes ergeben:

- a) Trotz scheinbarer gleichmäßiger Beschaffenheit der Würmlößpakete können ursprüngliche sedimentäre Schwankungen sowohl zwischen den einzelnen lokalen Sedimentationsräumen als auch innerhalb der Lößbodenprofile bestehen. Diese Schwankungen erschweren — obgleich ihre Beträge im Vergleich zu anderen Quartärsedimenten gering sind und regionale Übergänge nicht abrupt auftreten — die quantitative Auswertung von Mineralanalysen an Lößböden erheblich, da sie

die geringen Verwitterungsgradienten, besonders der „Indikatormineralen“ überdecken.

- b) Die intensive präsedimentäre Mineralverwitterung vor der Lößausblasung und -sedimentation hat bereits primär eine Anreicherung stark angewitterter oder umgewandelter Mineralkomponenten im Löß hervorgerufen. Hierdurch sind auch der qualitativen mineralogisch-morphologischen Bodenuntersuchung die absoluten Maßstäbe (Ätz- und Bleichwerte) weitgehend entzogen, so daß nur die schwachen relativen Anteilverschiebungen der wenigen rasch verwitternden Mineralkomponenten auswertbar sind.

Beide Tatsachen erfordern kritische Auswertungsverfahren mit hohen Auszählquoten, wenn die abgeleiteten Befunde an den Bodenprofilen als statistisch gesichert gelten sollen.

Als Ursache für eine sedimentär bedingte unterschiedliche Mineralzusammensetzung verschiedener Lößtiefen innerhalb der Würmlößpakete kann erstens ein Wechsel (Einengung, Verlagerung, Erweiterung) in den Ausblasungsgebieten, verbunden mit einem Wechsel des dort vorhandenen Mineralbestandes, angenommen werden. Die auf Grund der vorliegenden Mineraluntersuchungen wiederholt bestätigte Auffassung von Beskow u. Dücker (19), die als wesentlichen Prozeß der Lößbildung die in den Ausblasungsgebieten stattfindende Frostverwitterung der Gesteine und Minerale zu Schluffsand ansieht, läßt zweitens bei der Annahme, daß diese Frostspaltung für verschiedene Minerale spezifische Korngrößen-Verteilungskurven hervorzurufen vermag, an eine unterschiedliche Selektion einzelner Mineralarten in strömender Luft denken. Drittens besteht die Möglichkeit, daß die einzelnen Fraktionen einer Lößlage infolge unterschiedlicher Sinkgeschwindigkeit verschieden weit entfernten Ausblasungsräumen mit unterschiedlichen Mineralgesellschaften entstammen können. Ein Vergleich der Verteilungskurven der Mineralarten und das Fehlen einer gesicherten Korrelation zwischen Korngrößendiagramm und Mineralzusammensetzung der Lößproben gibt dem erstgenannten Gesichtspunkt die größere Wahrscheinlichkeit. Die letztgenannten Erscheinungen bewirken hauptsächlich die unterschiedliche Zusammensetzung der einzelnen Korngrößenfraktionen einer Lößprobe. Paläopedologisch bedeutsame Rückschlüsse auf die Ausblasungsräume können wegen der unvollständigen feinstratigraphisch-mineralogischen Kenntnis des behandelten Untersuchungsraumes jedoch vorerst nicht gezogen werden. Dies würde eine systematische Lößuntersuchung und eine geochemische Auswertung erfordern. Anhalte können nur die obengenannten eindeutig als Verwitterungs- und Bodenreste identifizierten Mineralgruppen geben. Immerhin lassen die an den Ostflanken des Leinetalgrabens durchgeführten lößgenetischen Untersuchungen Ackermanns (3)

über die Würmlößsedimentation, die mit Rotsandlagen und Sandwarven als Flußterrassenauswehungen beginnt, erkennen, daß Schwankungen in der Korngrößen- und damit auch in der Mineralzusammensetzung stark von den unmittelbar benachbarten Ausblasungsräumen her beeinflusst werden können.

Auf Grund dieser Erfahrungen muß bei der mineralogischen Lößbodenuntersuchung weitgehend auf statistische Auswertungsverfahren und die Ermittlung von Mineralquotienten verzichtet werden. Dagegen kommt der Untersuchung des Mineralhabitus und der Bestimmung optischer und röntgenographischer Eigenschaften in den Schluff- und Tonfraktionen erhöhte Bedeutung zu. Bei der Auswertung der Mineralauszählungen war es infolge der starken äolischen Mischung nicht möglich, Gesetzmäßigkeiten in der Sedimentationsabfolge des Würmlösses zu erkennen oder „Verwitterungsreihen“ verschieden anfälliger Mineralarten aufzustellen. Im Vergleich zum Riß-Löß (vgl. auch Jung, 10) zeigte jedoch das Würm-Lößmaterial gewisse Verarmungserscheinungen im Mineralbestand, besonders aber im Verwitterungsbild. Durch stratigraphische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß Riß-Lösse einschließlich ihrer im Riß-Würminterglazial gebildeten Böden im Würmglazial abgeblasen wurden und damit als wichtige Mitlieferanten des Würm-Lößstaubes anzusehen sind. Daher spiegeln die Verteilungsdiagramme und die morphologischen Verwitterungswerte im Würm-Löß teilweise die spezifische interglaziale Verwitterungsanfälligkeit einzelner Mineralarten wider, die mit der heutigen vergleichbar ist, da sich die interglazialen Lösungsprozesse in einem ähnlichen Milieu abspielten wie die postglazialen. Zieht man hieraus Rückschlüsse für die Anfälligkeit einzelner Minerale unter den rezenten Verwitterungsbedingungen, so ergibt sich, daß bei der geringen Lösungsverwitterung der Quarze und Feldspäte im Anfangsmilieu der Lößbodenentwicklung (pH 5,5—7) die bodenmineralogische Untersuchung ihr Augenmerk neben den Calciten, Eisenoxydhydratkrusten und -konkretionen und einigen Indikatormineralen (Apatit, Hornblende Augit) besonders auf die Glimmer/Illitgruppe richten muß. Diese zeigt ein breites Verwitterungsspektrum und ist infolge ihrer zusätzlichen mechanischen Aufarbeitung unter periglazialen Verhältnissen stark aktiviert worden.

### Zusammenfassung

Mittels mineraloptischer Methoden an den gröberen Fraktionen und integrierender Auswertung von Methoden der Tonmineralbestimmung an den feinen Fraktionen, wobei das Phasenkontrastverfahren Anwendung fand, wurde definiertes Würm-Lößmaterial aus dem südniedersächsischen Raum quantitativ und qualitativ auf seinen Mineralbestand und seinen primären Verwitterungszustand hin untersucht. Die Mineralgruppen wurden einzeln besprochen. Dies geschah mit



dem Ziel, für mineralogische Untersuchungen an Lößböden Vergleichswerte für den unveränderten C-Horizont zu erhalten. Für solche Untersuchungen, die vorgesehen und zum Teil schon abgeschlossen sind, wurde neben der Bedeutung von Calcit-, Eisenoxydhydrat- und einigen Schwermineralen besonders auf die Verwitterungspotenz der Glimmerkomponente hingewiesen.

Anmerkung. Die vorliegende Arbeit wurde mit freundlicher Hilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft und apparativer Unterstützung der Firma Zeiß, Göttingen, durchgeführt. Beiden sei an dieser Stelle dafür gedankt.

### Literaturverzeichnis

1. Schönhals, E., Eine äolische Ablagerung der Jüngeren Tundrenzeit im Habichtswald. Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch. **85**, 380—386 (1957).
2. Schönhals, E., Spätglaziale äolische Ablagerungen in einigen Mittelgebirgen Hessens. Eiszeitalter u. Gegenwart **8**, 5—17 (1957).
3. Ackermann, E., Gliederung, Kinematik und paläoklimatische Bedeutung der würmeiszeitlichen Ablagerungen in Göttingen. Mitt. Geol. Staatsinst. Hamburg **23**, 126—141 (1954).
4. Brunnacker, K., Regionale Bodendifferenzierungen während der Würmeiszeit. Eiszeitalter u. Gegenwart **7**, 43—48 (1956).
5. Freising, H., Gibt es in Hessen drei Löss? Jber. u. Mitt. Oberrhein. Geol. Verein **11**, F. 35, 54—66 (1953).
6. Schönhals, E., Ergebnisse neuer Untersuchungen an Lößböden des Vogelsberges und seiner Randgebiete. Notizbl. hess. L.-Amt VI. F., H. 3 (1953).
7. Schroeder, D., Mineralogische Untersuchungen an Lößprofilen. Heidelb. Beitr. z. Min. u. Petr. **4**, 443—463 (1955).
8. Schachtschabel, P., Mikroskopische und Röntgenographische Untersuchungen an Böden. Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **5**, 375 (1943).
9. Kubach, J., Mineralogische Untersuchungen einiger Lößprofile Mitteldeutschlands. Chemie der Erde **15**, 7 (1943).
10. Jung, H., Untersuchungen über ein Lößvorkommen bei Derenburg a. Harz. Chemie der Erde **15**, 66—166 (1943).
11. Huffman, H., Mineralogische Untersuchungen an fünf Bodenprofilen über Basalt, Muschelkalk und Buntsandstein. Heidelb. Beitr. z. Min. u. Petrogr. **4**, 67—88 (1954).
12. Salger, M., Verwitterung und Bodenbildung auf diluvialen Schotterterrassen. Heidelb. Beitr. z. Min. u. Petrogr. **4**, 288 (1943).
13. Kundler, P., Beurteilung forstlich genutzter Sandböden im nordost-deutschen Tiefland. Archiv f. Forstwesen **5**, 9/10, 585—672 (1956).
14. Perez Mateos, J., La determinacion microscopica de los minerales detriticos y sus metodos de estudio. Anal. de Edaf. y Fis. Veg. **12**, 754—764 (1953).
15. Kalk, E., Polarisations-, Phasenkontrast- und Grenzdunkelfeldmikroskopische Untersuchungen an Löß und Lößböden. Diss., Göttingen, Landwirtsch. Fakultät (1956).
16. Scheffer, F., Meyer, B., Ulrich, B. und Oloffs, P. Ch., Zur Frage der quantitativen röntgenographischen Untersuchung von Ton-



- mineralgemischen. Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **74**, 3, 243—247 (1956).
17. Jasmund, K., Texturaufnahmen von blättchenförmigen Mineralen submikroskopischer Größenordnung in einer Debye-Scherrer-Kamera. N. Jb. Mineral. Geol. Paläont. Monh. 1950, H. 3, 63—72 (1950).
  18. Cailleux, A., L'indice d'éroussé: Définition et premier application. C. R. som. Soc. géol. de France (1947).
  19. Beskow, G., und Dücker. 1. Erdfließen und Strukturböden der Hochgebirge im Licht der Frosthebung. 2. Tjälbildningen och Tjälryfningen. Sver. G. u. Arsok **26** (1935).
  20. Schumann, H., Zur Korngestalt der Quarze in Sanden. Chemie der Erde **14**, 131—151 (1941).
  21. Correns, C. W., Einführung in die Mineralogie. S. 277 ff. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949.
  22. Schönhals, E., Gesetzmäßige Beziehungen zwischen Körnung und Kalkgehalt des Lößes und die Erkennung von Verwitterungszonen mit Hilfe der typischen Streubereiche. Geol. Jahrb. **66**, 291—304 (1952).
  23. Kubiena, W. L., Zur Mikromorphologie, Systematik und Entwicklung der rezenten und fossilen Lößböden. Eiszeitalter u. Gegenwart **7**, 102—112 (1956).
  24. Schumann, H., Ein mecklenburgischer Glaukonitsandstein. Chemie der Erde **13**, 3, 336—352 (1940).
  25. Correns, C. W., und Piller, H., Mikroskopie der feinkörnigen Silikatminerale, in: Handbuch der Mikroskopie in der Technik. Umschau-Verlag, Frankfurt a. M. 1957.
  26. Brindley, G. W., X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, The Min. Soc., London, 161—164 (1951).
  27. Jasmund, K., Die silikatischen Tonminerale. Verlag Chemie, Weinheim a. Bergstr., S. 129, 1955.
  28. Marel, H. W. van der, 1. Identification of minerals in soil clay by x-ray Diffraction. Soil Science **70**, 109—136 (1950). 2. The mineralogical composition of a heath podzol-profile. Soil Sc. **67**, 193 (1949). 3. The mineralogical composition of the clay separate of the Dutch Soils. V. Internat. Congr. Soil Sc. Transact., Vol. II, 92 (1950).
  29. Aguilera, N. H., und Jackson, M. L., Iron Oxide Removal from Soils and Clays. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **17**, 4, 359—364 (Oct. 1953).
  30. Engelhardt, W. v., Untersuchungen an Schwermineralien des nordwestdeutschen Rhät. Öl u. Kohle **11**, 259—265 (1942).
  31. Schumann, H., Schwermineraluntersuchungen an Cornbrasta-Sandsteinen Nordwestdeutschlands. Öl u. Kohle **19**, 20, 303—307 (1944).
  32. Edelmann, C. H., Über allochthone Bestandteile einiger sogenannter Verwitterungsprofile Mitteldeutschlands. Mededeelingen Landbouwhoogeschool **40**, 1 (Wageningen 1936).
  33. Weyl, R., Schwermineraluntersuchungen an Bodenprofilen. Pflanzenernährg., Düngg., Bodenkde **7**, 135—141 (1952).
  34. Jeffries, C. D., Rolfe, B. N., und Kunze, G. U., Mica weathering sequene in the Highfield and Chester soil profiles. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. **17**, 337 (1953).
  35. Hoffe, G., Die akzessorischen Schwermineralien in Eruptivgesteinen. Geologie a, 1—14 (1951).

36. Piller, H., Über den Verwitterungszustand des Granitgruses vom Fliegenberg. Heidelb. Beitr. z. Min. u. Petrogr. **4**, 151—162 (1954).
37. —, Über den Schwermineralgehalt von anstehendem und verwittertem Brockengranit. . . . Heidelb. Beitr. z. Min. u. Petrogr. **2**, 6, 523—537 (1951).
38. Rimšaite, J., Über die Eigenschaften der Glimmer in den Sanden und Sandsteinen. Beitr. z. Min. u. Petrogr. **6**, 1—51 (1957).

Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. F. Scheffer, Göttingen, Nikolausberger Weg 7.

# Über Pucherit unter besonderer Berücksichtigung des Vorkommen in den mesothermalen BiCoNi-Gängen Südwestsachsens

Von E. Fischer, W. Kleber und J. Sommer

Mit 11 Abbildungen im Text

In den letzten Jahren sind die Grundlagen des Korrespondenzprinzips zwischen phänomenologischer und struktureller Charakteristik einer Kristallart (15) entscheidend weiterentwickelt worden. Die Basis, von der diese Entwicklung ursprünglich ausging, war rein geometrisch (Bravais, P. Niggli, Donnay und Harker). Durch Koppelung der kinetischen Theorie des Kristallwachstums von Kossel und Stranski mit der PBC-Methode von Hartman und Perdok (9, 10) wurde ein bemerkenswerter Fortschritt in der korrelativen Morphologie erzielt. Neuerdings konnte die von Bliznakow (1) und von Stranski (28, 29) abgeleitete Adsorptionstheorie der Tracht- und Habitusveränderungen über die Modellvorstellungen hinaus auf beliebige Strukturen verallgemeinert werden (16, 17). Damit war die Möglichkeit geschaffen, bei der strukturtheoretischen Diskussion des morphologischen Gesamttypus einer Kristall- oder Mineralart den Komplex der Adsorptions- und Solvatationseinflüsse mit zu berücksichtigen. Von Bedeutung erwies sich dabei die Schlußfolgerung, daß auch diese exogenen Wirkungen weitgehend strukturspezifisch erscheinen, d. h. man kann die Tendenz der milieubedingten Trachtvariationen in charakteristischer Weise aus dem Strukturbild — also endomorphologisch — entwickeln (18). Alle diese Fortschritte zeigen deutlich die Verlagerung des ursprünglich rein geometrischen Prinzips der morphologisch-strukturellen Korrespondenz in Richtung einer vorwiegend dynamisch-kinetischen Aussage.

Eine vollständige Analyse des korrelativen Verhaltens äußerer und innerer Gestaltungsmerkmale wurde am Beispiel des Skorodit-Typus (20) und des Struvits (19) durchgeführt. Der letztere Fall erwies sich noch insofern als besonders fruchtbar, als sich hierbei die Gelegenheit bot, auf Grund der Gedanken von Kern und Monier (13) das Phänomen der nicht-zentrosymmetrischen Formen zu deuten.

Der Umstand, daß im Rahmen einer Diplomarbeit (27) ein reichhaltiges Stufenmaterial von Pucherit,  $\text{BiVO}_4$ , bearbeitet werden konnte, gab uns die Möglichkeit, ein weiteres Beispiel für die Anwendung des Korrespondenzprinzips den bisher durchgeführten Untersuchungen anzufügen.

### Morphologie und Paragenesen des Pucherits

Beim Pucherit sind verschiedene Aufstellungen und Achsenverhältnisse angenommen worden (3, 5, 7, 8, 11, 21). Die in der Literatur angegebenen Aufstellungen mit den Matrizen zur Transformation auf die in dieser Untersuchung zugrunde gelegte Aufstellung und auf das Achsenverhältnis nach Qurashi und Barnes (25) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Orientierung des Pucherits von Qurashi und Barnes wird durch die folgenden Daten charakterisiert:

Raumgruppe:  $\text{Pnca}$ :  $a_0 = 5,332$ ,  $b_0 = 5,06$ ,  $c_0 = 12,02 \text{ \AA}$

$a_0 : b_0 : c_0 = 1,05(3) : 1 : 2,37(7)$ .

Tab. 1. Kristallographische Achsenverhältnisse von Pucherit für verschiedene Aufstellungen (2, 3, 9, 11, 30)

Gruppe Nr.	Lit. Nr.	Achsenverhältnis	nach	Transform.- Matrix
1	3	0,5327 : 1 : 2,3357	A. Frenzel	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	7	0,5327 : 1 : 2,335686	M. Websky I	
	11	0,5327 : 1 : 2,3357	V. Goldschmidt	
	22	0,5327 : 1 : 2,3357	V. Goldschmidt	
2	8	0,5327 : 1 : 1,16785	V. Goldschmidt	$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$
3	30	1,167843 : 1,0654 : 1	M. Websky II	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
4	2	0,4561 : 1 : 0,4281	W. C. Brögger	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
	7	0,9123 : 1 : 0,8543	V. Goldschmidt	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
5	5	1,0962 : 1 : 0,9386	R. Görgey (nach	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} \end{pmatrix}$
	7		M. Webskys Mess.)	
	11	1,0961 : 1 : 0,9364	V. Goldschmidt (n. Webskys Mess.)	



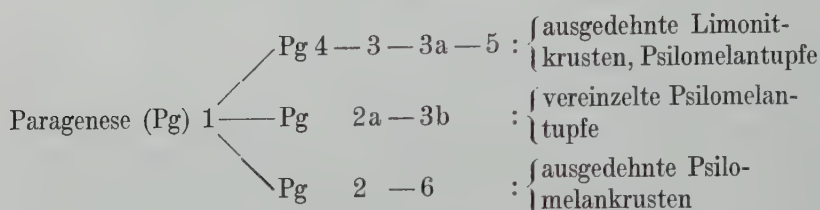
Die Kristalle des Pucherits sind relativ flächenarm, so daß es notwendig erschien, zur Ableitung des Formen- und Zonensystems ein möglichst umfangreiches Beobachtungsmaterial zu verwerten. Es wurden daher die Trachten von insgesamt 4207 Einzelkristallen der südwestsächsischen Vorkommen Schneeberg-Neustädte! und Sosa bei Eibenstock sowie von Ullersreuth bei Hirschberg (Vogtland) untersucht. Die Abbildungen im „Atlas der Kristallformen“ von V. Goldschmidt sowie im „Handbuch der Mineralogie“ von Hintze wurden nicht in die statistische Analyse einbezogen. Mit dem zweikreisigen Reflexionsgoniometer wurden 24 Pucheritkristalle vermessen, wobei acht neue Formen (in Tab. 2 mit „+“ gekennzeichnet) gefunden wurden. Eine Zusammenstellung der beobachteten Formen und die Winkelwerte gibt Tab. 2.

Tab. 2. Kristallformen und Winkeltabelle für Pucherit  
(Achsenverhältnis:  $a_0 : b_0 : c_0 = 1,053 : 1 : 2,377$ )

Nr.	V. Goldschmidt (1897)		Dana (1900)		Dana (1951)		Winkelwerte	
	Buchst. Symbol		Buchst. Symbol		Buchst. Symbol		$\varphi$	$\varrho$
1	a	100	a	100	a	100	90° 00'	90° 00'
2	b	001	c	001	c	001	—	0 00
3	t	110	m	110	k	210	62 13	90 00
4	w	011	w	012	w	012	0 00	49 54 $\frac{1}{3}$
5	—	—	—	—	+) w <sup>rr</sup>	013	0 00	38 22 $\frac{1}{3}$
6	—	—	—	—	+) w'	018	0 00	16 32 $\frac{1}{3}$
7	x	021	x	011	x	011	0 00	67 10 $\frac{1}{5}$
8	—	—	—	—	+) h	101	90 00	66 4 $\frac{2}{3}$
9	—	—	—	—		502	90 00	79 56 $\frac{1}{2}$
10	n	111	n	112	r	212	62 13	68 34 $\frac{1}{3}$
11	—	—	$\psi$	544	s	522	67 8 $\frac{2}{3}$	80 43
12	e	121	e	122	q	111	43 30	73 1 $\frac{1}{2}$
13	—	—	—	—	n	112	43 30	58 35 $\frac{1}{3}$
14	—	—	—	—	+) n'	116	43 30	28 37 $\frac{1}{3}$
15	—	—	—	—	+) s'	10. 4. 13	67 8 $\frac{2}{3}$	62 0 $\frac{1}{2}$
16	—	—	—	—	+) y	1. 12. 27	8 59 $\frac{1}{3}$	46 54 $\frac{1}{2}$
17	—	—	—	—	+) b	010	0 00	90 00

Pucherit findet sich zusammen mit anderen sekundären Wismutmineralien meist dort, wo gediegen Wismut bzw. primäre Wismuterze der Verwitterung ausgesetzt waren. Die bis jetzt bekannt gewordenen Vorkommen sind entweder an Bi-führende Pegmatite oder an die mesothermale Ag-Co-Ni-Bi-U-Formation SW-Sachsens gebunden. Von den — sämtlich ausländischen — Pegmatitvorkommen stand leider keine Stufe für unsere Untersuchung zur Verfügung.

Die paragenetische Sichtung des Stufenmaterials führte zu dem Ergebnis, daß insgesamt neun Paragenesen zu unterscheiden sind, die sich in eine Ausgangsparagenese und drei Hauptäste gliedern lassen. Die Anordnung ergibt sich aus folgendem Schema:



Die Unterscheidung der Generationen von Pucheritkristallen ist vor allem durch Tracht und Habitus, durch Farbe und Reinheitsgrad möglich, sowie durch Fehlen oder Vorhandensein sekundärer Mineralbildungen in der nächsten Umgebung des Pucherits. Dabei halten die Pucheritgenerationen auf allen Stufen die angegebene Reihenfolge ihrer Unterlage ein:

Derber Quarz (Pg 1) — Limonit + Chaledon + Psilomelantupfen  
 (Pg 4 — 3 — 3a — 5) — derber Quarz mit dicht gruppierten Psilomelantupfen (Pg 2a — 3b) — ausgedehnte Psilomelanrasen (Pg 2—6).

Im folgenden sollen die angeführten Paragenesen noch an Hand ihrer Mineralassoziationen und hinsichtlich der Pucheritmorphologie kurz charakterisiert werden:

Pg 1 führt Pucherit neben gelblich graugrünem Wismutocker auf derbem Quarz, der gelegentlich rostrot angehaucht ist. Die Pucheritkristalle sind größtenteils linear nach [100] mit den Formen {001}, {011}, {210} und {111} entwickelt. Zu der nadeligen Ausbildung nach [100] tritt häufig noch planare Entwicklung nach {001}, z. T. mit {011}, {018}, {210}, {116} und {522}.

Pg 4 besteht aus einem Bergkristallrasen, der von einer einheitlichen gelbbraunen Limonitkruste überzogen ist. Auch in dieser Paragenese zeigen die Pucheritkristalle nadeligen Habitus nach [100], z. T. mit tafeliger Tendenz nach {001}. Daneben finden sich dicktafelige Kristalle mit {001}, {210}, {011} und {212}.

Pg 3 und 3a bestehen hauptsächlich aus kollomorphem Chaledon, der kastenquarzähnlich ausgebildet und mit Limonit überkrustet ist. Oder diese Paragenesen bauen sich aus löcherigen, blasig gegliederten Decken aus meist grau durchscheinendem, aber auch hellrosa und blau gefärbtem Chaledon auf. Die Unterseiten dieser Decken sind mit Limonit und die Oberseiten mit Wismutocker und hellgelbem Pucheritrasen

überzogen, auf denen einzelne Pucheritkristalle zu beobachten sind. Ihr Habitus ist z. T. tafelig nach  $\{001\}$ , z. T. auch säulig nach  $[001]$  mit dominantem  $\{210\}$  und untergeordnet  $\{001\}$  und  $\{011\}$ .

Pg 5 stellt sich als Skelett von Chaledon dar, das auf einer dichten, dunkelbraunen Limonitkruste sitzt. Diese Kruste überzieht die sehr stark zerfressenen und rundgelösten Fragmente einer Rauchquarzdruse. Innen- und Außenseiten des Chaledongerüsts werden von Wismutocker, Pucheritrasen und Psilomelantupfen bedeckt. Größere Pucheritkristalle sind hier recht selten.

Pg 2a enthält auf derbem Quarz neben unzähligen, dicht gescharten Psilomelantupfen grüngaue Wismutockerflecke, pseudomorph nach gediegen Wismut, und Pucherit in dicktafeligen braungelben und vor allem in extrem dünntafeligen Kristallen zu „Stachelkugeln“, Rosetten und anderen Aggregaten vereinigt, wobei die  $[100]$ -Richtungen radial gestellt sind. Die planare Entwicklung erfolgt stets nach  $\{001\}$ .

Pg 3b trägt auf grauem, nur manchmal mit Lepidokrokit geflecktem Quarz Gerüste aus sperrig verwachsenen Quarzkristallen und klare honiggelbe Pucherite, die die Quarzkristalle umwachsen. Die Pucheritkristalle sind dicktafelig nach  $\{001\}$  bis isometrisch ausgebildet.

Pg 2 und 6 schließlich sind durch dichte und ausgedehnte Psilomelankrusten ausgezeichnet. In Pg 6 überzieht eine lückenlose, um 1,5 mm dicke Decke von Wad einzelne schwarzbraune, von M. W e b s k y als „Leptonematit“ bezeichnete Sphärolithen — vielleicht Psilomelan. Die zu dieser Paragenese gehörenden Pucheritkristalle sind vorzugsweise säulig nach  $[001]$  entwickelt oder besitzen als dominierende Formen  $\{111\}$  und  $\{011\}$  und nur untergeordnet  $\{001\}$ . Die Kristalle sind meist hellgelb gefärbt und klar.

Da für die Erarbeitung der morphologischen Statistik lediglich eine spezielle Gruppe von Fundorten berücksichtigt werden konnte und überdies nur Material aus drei Sammlungen zur Verfügung stand (der Berliner, der Freiburger und der Dresdener), wurde die Fundortspersistenz nicht berechnet, dagegen die lokale „Paragenetische Persistenz“ PZ (24). Damit trägt selbstverständlich die Statistik ausgeprägt lokale Züge. Dies gilt um so mehr, als nur in einer der drei ausgewerteten Sammlungen (nämlich der Freiburger) Proben von einem erst vor dem zweiten Weltkrieg entdeckten neuen Fundpunkt, dem Name-Jesu-Stolln, vorhanden waren. In den von dort stammenden zahlreichen Stufen ist das Mineral fast ausschließlich dünntafelig nach  $\{001\}$  entwickelt und vorzugsweise von  $\{001\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{111\}$  begrenzt. Dementsprechend dürfte man auf Grund des Materials in anderen Sammlungen, in die noch keine Proben von dem erwähnten Fundpunkt gelangt sind, zu einer etwas abweichenden Rangordnung der Formen, nämlich zu einer Vertauschung von  $\{111\}$  und  $\{011\}$ , kommen.

Zunächst wurde die reelle Häufigkeitszahl (H) bestimmt, wobei nach P. Niggli der Ausdruck  $H = x/n \cdot 100$  benutzt wurde. Hierbei ist  $x$  = Anzahl der Kristalle mit der betrachteten Form und  $n$  = Gesamtkristallzahl ( $n = 4207$ ). Die Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Reelle Flächenhäufigkeit

Nr.	Buchstabe	Symbol	Zahl	H %
1	c	001	4132	98,22
2	k	210	3770	89,61
3	x	011	2777	66,01
4	q	111	1950	46,35
5	r	212	229	5,44
6	a	100	217	5,16
7	s	522	153	3,64
8	w	012	100	2,38
9	w'	018	82	1,95
10	s'	10. 4. 13	46	1,09
11	n'	116	30	0,71
12	w <sup>rr</sup>	013	24	0,57
13	y	1. 12. 27	21	0,50
14	n	112	7	0,16
15	b	010	6	0,14
16	$h_1 + h_2$	502 101	3	0,07

Die Kombinationspersistenzen (P) wurden aus einem Komplex von 115 Pucherittrachten gewonnen. [Eine Liste der Kombinationen findet sich in (27).] Das Ergebnis der statistischen Auszählung ist in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Kombinationspersistenz

Nr.	Buchstabe	Symbol	Zahl	P %
1	c	001	103	89,56
2	k	210	87	75,65
3	x	011	72	62,60
4	q	111	63	54,78
5	s	522	34	29,56
6	r	212	31	26,94
7	w	012	23	20,00
8	a	100	23	20,00
9	n'	116	14	12,17
10	w'	018	9	7,83
11	y	1. 12. 27	8	6,96
12	s'	10. 4. 13	7	6,09
13	w <sup>rr</sup>	013	7	6,09
14	n	112	4	3,48
15	h	502	3	2,61
16	b	101 010	2	1,74



Die P-Werte ergeben gegenüber der reellen Häufigkeitszahl eine etwas veränderte Reihenfolge. Unter Berücksichtigung der Kombinationspersistenzen erhält man folgende Formengruppen nach P. Niggli:

1. Charakteristische Leitformen (70—100%): 001, 210
2. Nebenleitformen . . . . . (40— 70%): 011, 111
3. Spezialformen . . . . . (25— 40%): 212, 522
4. Ergänzungsformen . . . . . (10— 25%): 012, 100, 116
5. Individuelle Formen . . . . . ( 0— 10%): alle übrigen Formen.

Die „Paragenetische Persistenz“ (PZ) gibt die relative Zahl der Paragenesen an, in denen Kristalle mit einer vorgegebenen Form gefunden werden. Wegen der geringen Zahl von neun Paragenesen dürfte der statistische Wert der paragenetischen Persistenz in unserem Falle gering sein. Tab. 5 gibt eine Übersicht über die ermittelten PZ-Werte.

Tab. 5. Paragenetische Persistenz (PZ)

Nr.	Buchstabe	Symbol	Zahl	PZ %
1	c	001	9 Pg	100
2	x	011	9	100
3	q	111	9	100
4	k	210	8	88,9
5	r	212	7	77,8
6	a	100	6	66,7
7	s	522	5	55,6
8	w	012	5	55,6
9	n'	116	3	33,3
10	s'	10. 4. 13	3	33,3
11	y	1. 12. 27	3	33,3
12	w'	018	2	22,2
13	w <sup>rr</sup>	013	2	22,2
14	h	(502, 101)	2	22,2
15	b	010	2	22,2
16	n	112	1	11,1

Nach V. Goldschmidt (14) wurde schließlich eine Größenstatistik für die Formen des Pucherits durchgeführt, deren Ergebnis in Tab. 6 wiedergegeben ist. Ihre Grundlage ist die Aufgliederung der Formen in drei Größenklassen (r, s, t), so daß die Summe  $g = 3r + 2s + t$  ein Maß für die größenstatistische Bedeutung einer Kristallform darstellt. Die relativen Größenzahlen G errechnen sich dann aus dem Ausdruck  $G = g/3n \cdot 100$ , worin n wiederum die Gesamtzahl der untersuchten Kristalle (4207) ist.

Nach Parker wurden jeweils die drei Größen  $I = r \cdot 100/(r + s + t)$ ,  $II = s \cdot 100/(r + s + t)$  und  $III = t \cdot 100/(r + s + t)$  bestimmt und in der üblichen Weise in einem Dreiecksdiagramm graphisch veranschaulicht (Abb. 1). Eine Zusammenstellung der wichtigsten Tracht- und Habitusbilder gibt Abb. 2 wieder.

Tab. 6. Größenstatistik nach Goldschmidt

Nr.	Buchst.	Symbol	3 r	2 s	t	g	G %
1	c	001	9141	1518	326	10 985	87,04
2	k	210	5382	2102	925	8 409	66,63
3	x	011	1083	1806	1513	4 402	34,88
4	q	111	615	1218	1136	2 969	23,52
5	r	212	102	160	115	377	2,99
6	a	100	18	80	171	269	2,13
7	s	522	66	126	68	260	2,06
8	w	012	6	62	67	135	1,07
9	w'	018	0	28	68	96	0,76
10	s'	10. 4. 13	36	36	16	88	0,70
11	n'	116	0	12	24	36	0,29
12	w <sup>rr</sup>	013	0	4	22	26	0,21
13	y	1. 12. 27	3	2	19	24	0,19
14	n	112	15	4	0	19	0,15
15	b	010	0	2	5	7	0,055
16	h	502	0	0	3	3	0,024
		101					

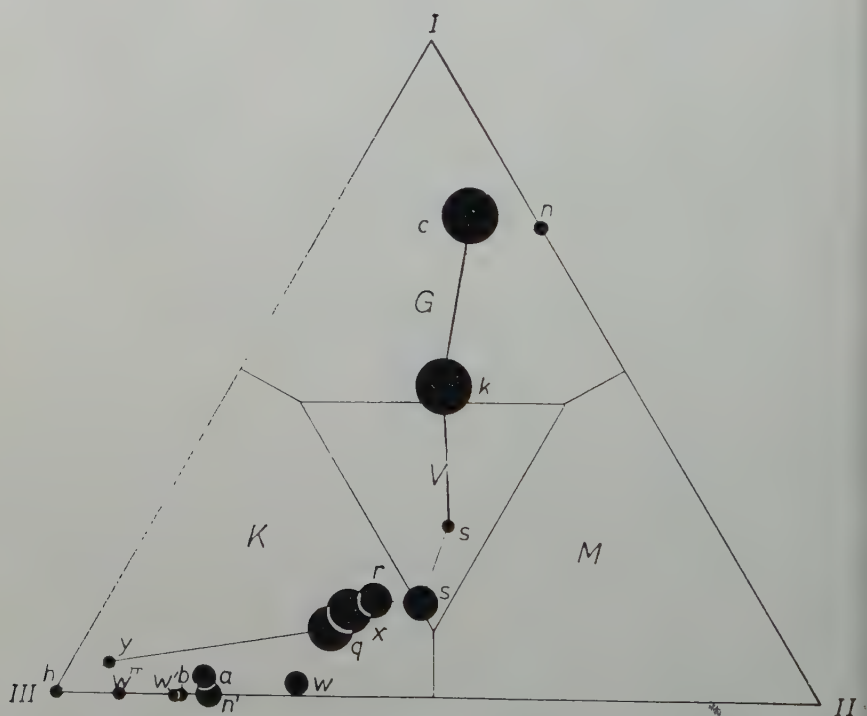


Abb. 1. Dreiecksdiagramm nach Parker für alle Pucheritformen.  
 (Felder: G = groß, M = mittel, K = klein, V = variabel. Die Größe der Kreise  
 entspricht den Kombinationspersistenzen.)

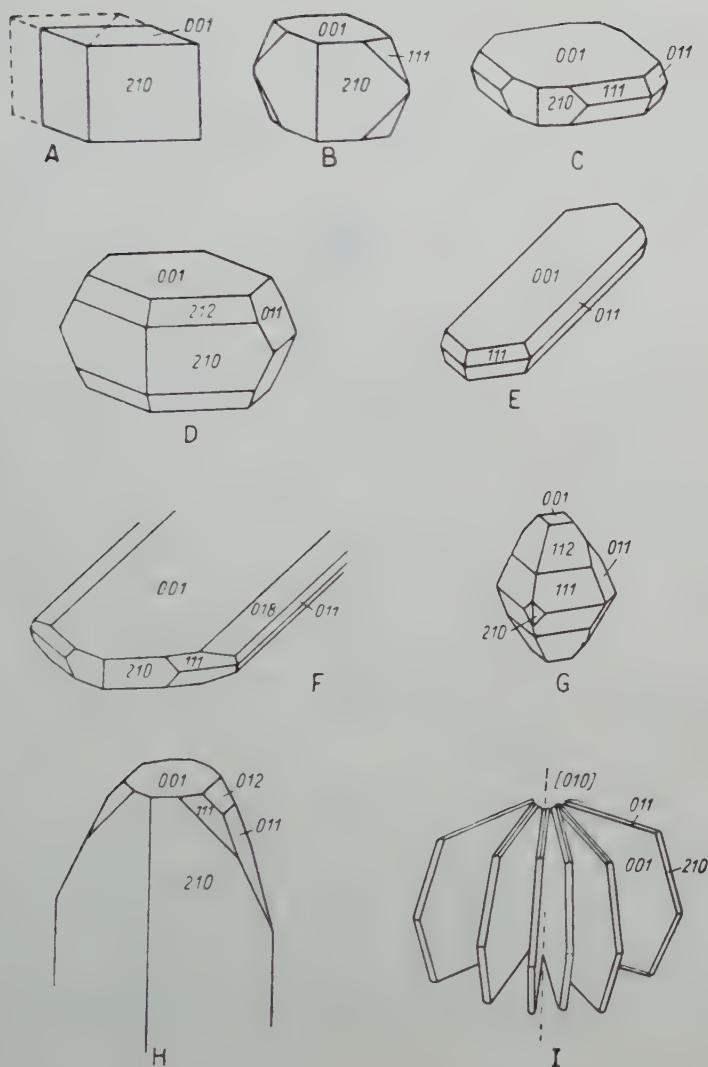


Abb. 2. Tracht- und Habitusbilder von Pucherit.

A Spaltkörper, B mit (111), C bis F Kristalle mit tafeligem Habitus, E und F zeigen außerdem noch Längserstreckung nach der a-Achse, G dipyramidaler Habitus, H prismatischer (säuliger) Habitus nach der c-Achse; I Gruppe von dünn tafelförmigen bis blättrigen, nach [100] gestreckten Kristallen, die zu einem „Heft“ oder „Buch“ mit dem „Rücken“ [010] vereinigt sind.

### Der morphologische Aspekt

In Abb. 3 ist in schematischer Dreiecksprojektion das Formen- und Zonensystem des Pucherits dargestellt. Dabei sind die Formen ent-

sprechend ihren Persistenzen in drei Gruppen eingeteilt: a)  $c = (001)$  und  $k = (210)$ ; b)  $x = (011)$  und  $q = (111)$  und c) die übrigen Formen. Für  $w^{rr} = (013)$  wurde nicht nur das Hauptsymbol, sondern auch die Symbole der Anfangs- und Endreflexe des Lichtzuges angegeben. An Stelle von  $y = (1.12.27)$  erscheinen drei Punkte als Eckpunkte eines Reflexionsgebietes (schraffiert!).

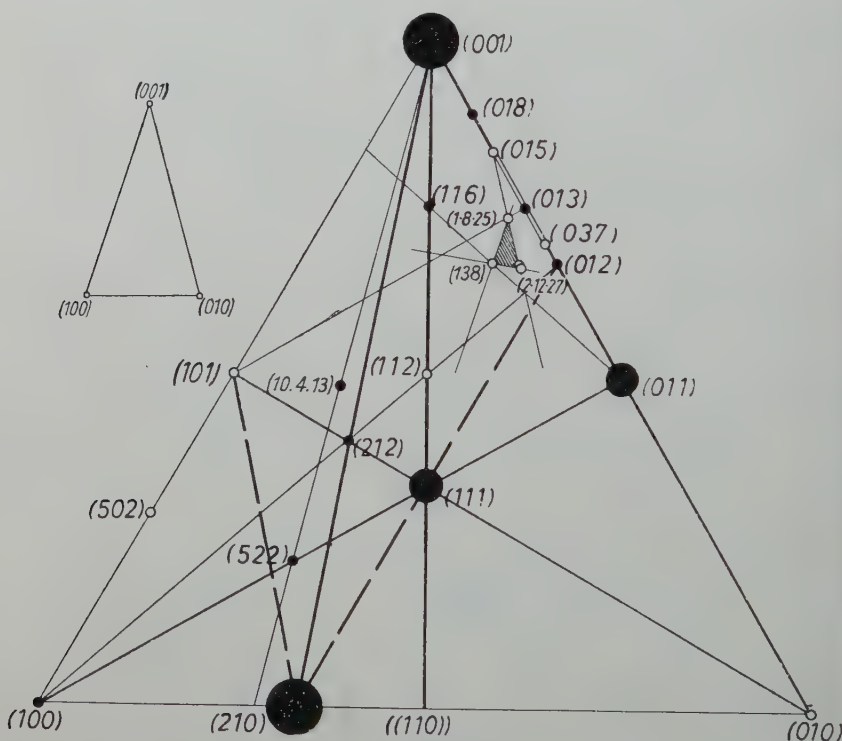


Abb. 3. Formen- und Zonensystem des Pucherits in schematischer Dreiecksprojektion nach P. Niggli. Links oben die entsprechende gnomonische Projektion auf (111) im Umriß.

$\{001\}$  und  $\{210\}$  sind nicht nur die wichtigsten Wachstumsformen („charakteristische Leitformen“), sondern auch die einzigen bisher am Pucherit beobachteten Spaltformen (vgl. Abb. 2 A). In der Rangordnung folgen dann  $\{011\}$  und  $\{111\}$  als „charakteristische Nebenleitformen“. In den Hauptzonen liegen — nach abnehmender morphologischer Bedeutung geordnet — folgende Formen:

$[100] : \{011\} - \{012\} - \{018\} - (\{037\} - \{013\} - \{015\})$

$[010] : \{101\} - \{502\}$

$[001] : \{210\}; (\{110\} \text{ kommt nie vor!})$



Für die Zentralzonen ist folgende Besetzung festzustellen:

$$[110]: \{001\} - \{111\} - \{112\} - \{116\}$$

$$[101]: \{111\} - \{212\}$$

$$[011]: \{011\} - \{111\} - \{100\} - \{522\}.$$

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß  $\{010\}$  und  $\{110\}$  praktisch ganz fehlen und  $\{100\}$  auch nicht häufig und stets wenig ausgedehnt ist, während  $\{001\}$  die wichtigste Form darstellt. Man beachte hierzu auch das Verhältnis der Gitterkonstanten  $c_0$ :  $\frac{a_0 + b_0}{2} = 2.31$ ! Die drei Zentral-

zonen sind vom „einfachen Typ“, und das morphologische Gewicht von  $\{210\}$  gegenüber  $\{110\}$  ist eindeutig. Hieraus ergibt sich als Konsequenz für den morphologischen Aspekt nach Donnay und Harker (6)

das Symbol  $P \frac{2_1}{*} \frac{2_1}{*} \frac{*}{a}$ . Die Besetzung der Achsenzonen  $[100]$  und  $[010]$

ist zu schwach, als daß man hieraus einigermaßen gesicherte Schlußfolgerungen für die beiden anderen Symmetrieebenen ziehen könnte.

Setzt man die Kristallklasse  $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$  als gegeben voraus, so kommt als möglicher Aspekt trotzdem allein  $P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{c} \frac{2}{a}$  ( $Pnc a$ ) in Frage.

Andere Möglichkeiten können ausgeschlossen werden. Dieser Aspekt befindet sich mit der Raumgruppe des Pucherits in Übereinstimmung.

### Struktur und Kristallchemie des Pucherits

Nach Qurashi und Barnes (25) liegen in der Pucheritstruktur nicht-verknüpfte  $[VO_4]$ -Tetraeder vor, die in Strukturebenen parallel (010) und in der  $[100]$ -Richtung Zickzackreihen bilden (Abb. 7 b). Die leistenförmigen Lücken zwischen diesen Reihen werden von Bi-Ionen ausgefüllt, die demnach ebenfalls Reihen nach  $[100]$  aufbauen. In Tab. 7 sind die Kation-Anion-Abstände angegeben. Die Summe der entsprechenden Ionenradien ergibt sich für  $V^{5+} - O^{2-}$  zu 1,99 Å und für  $Bi^{3+} - O^{2-}$  zu 2,36 Å.

Tab. 7. Kation-Anion-Abstände

Ionenpaar	Zentralion	
	V	Bi
O <sub>I,1</sub>	2,69 (Å)	2,19 (Å)
O <sub>I,2</sub>	1,94 „	2,31 „
O <sub>II,1</sub>	3,32 „	2,53 „
O <sub>II,2</sub>	1,76 „	2,73 „
4 mal 2 O <sup>2-</sup>		

Das V-Ion hat demnach zwei O-Nachbarn im Abstand 1,76 Å und zwei Nachbarn im Abstand 1,94 Å. Zwei weitere Sauerstoffionen liegen in noch größerer Entfernung (2,69 Å). Man kann für das V-Ion einen Übergang zur [6]-Koordination annehmen, während beim Bi offenbar ein Übergang zur [8]-Koordination vorliegt (Abb. 4). Unter Berücksichtigung der  $[\text{VO}_6]$ -Gruppe sind in Abb. 5 Projektionen der Pucheritstruktur auf (010) und (100) dargestellt.

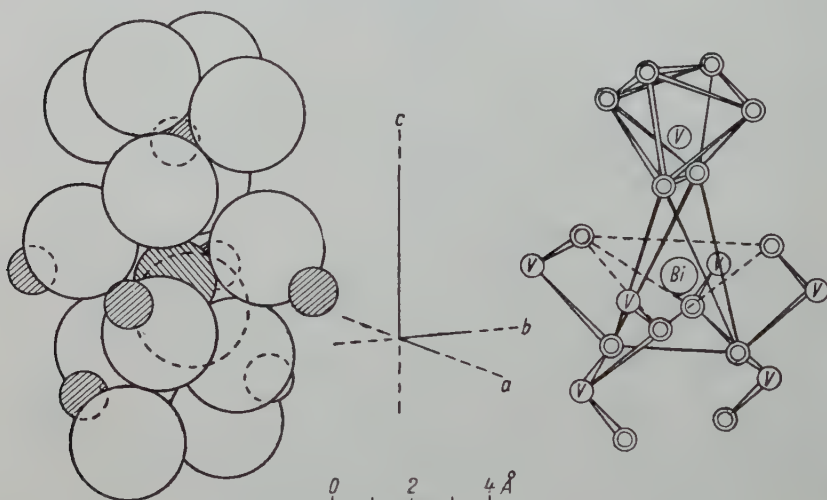


Abb. 4. Koordination um Bi und V in der Pucheritstruktur.

Interessant ist die kristallechemische Stellung des Pucherits. In Abb. 6 ist eine Übersicht über die Existenzbereiche der verschiedenen Strukturtypen von Verbindungen  $\text{ABO}_4$  in Abhängigkeit der Radien  $r_A$  und  $r_B$  gegeben. Man kann leicht feststellen, daß die Pucheritstruktur im Grenzbereich des Scheelit- und Zirkonfeldes liegt. In den beiden Fällen sind die A-Kationen von acht, die B-Kationen von vier Sauerstoffionen umgeben. Die mittleren Ionenradien für die Scheelit- bzw. Zirkonstruktur berechnen sich zu  $r_A = 1,14$  bzw.  $\bar{r}_A = 0,97$  Å und  $\bar{r}_B = 0,58$  bzw.  $\bar{r}_B = 0,44$  Å, für Pucherit lauten die entsprechenden Werte  $r_A = 0,96$  und  $r_B = 0,59$  Å. Offenbar ist das  $\text{Bi}^{3+}$ -Kation für die Scheelitstruktur zu klein und das  $\text{V}^{5+}$ -Kation für die Zirkonstruktur zu groß — jeweils unter Berücksichtigung der Größe des anderen Kations. Die Radienquotienten sind für Zirkon, Scheelit und Pucherit entsprechend  $\bar{r}_A : \bar{r}_B$  bzw.  $r_A : r_B = 2,16, 1,91$  und  $1,63$ .

Die kristallchemischen Relationen im Gebiet der Pucheritstruktur sind jedoch offenbar recht komplexer Natur, und es dürfte kaum genügen, ausschließlich die Ionenradien in Rechnung zu stellen. Dieser Umstand wird besonders deutlich, wenn man die chemisch verwandten Verbin-

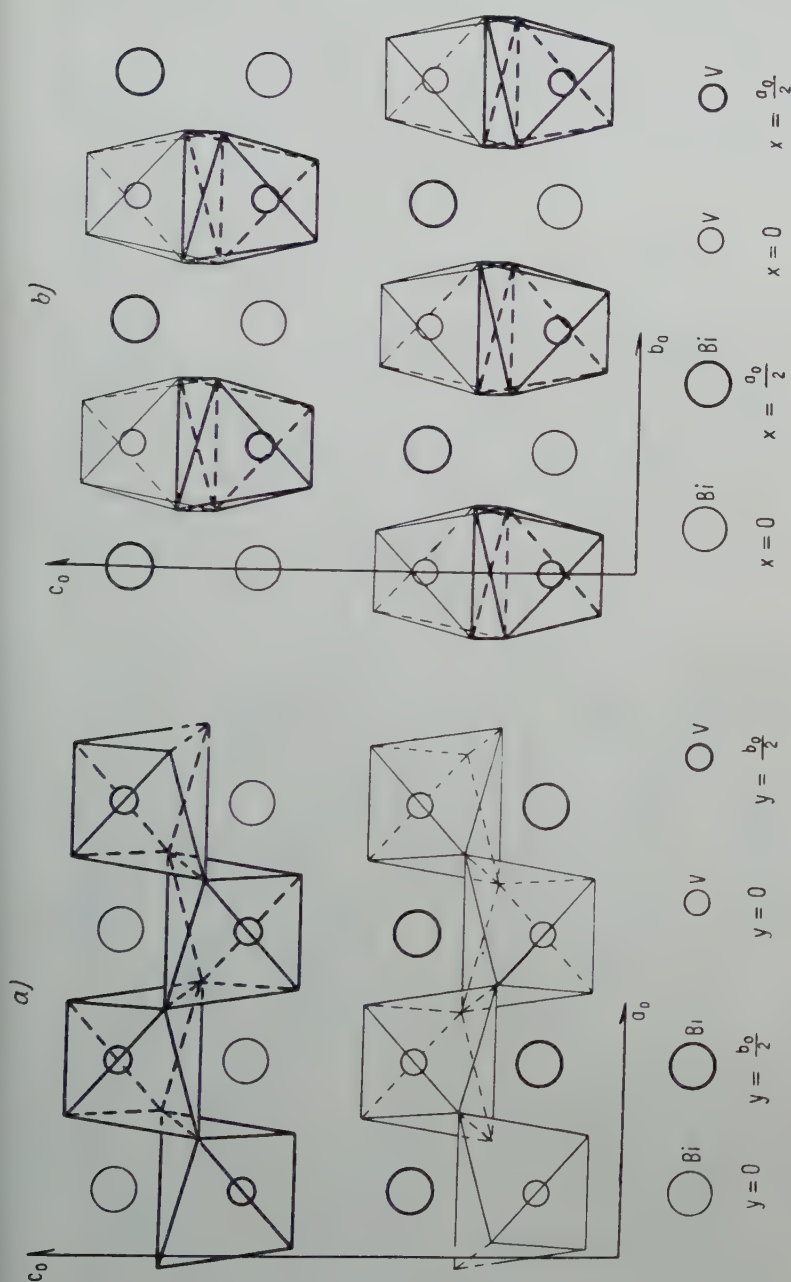


Abb. 5. Projektionen der Pucheritstruktur, a) auf (010) und b) auf (100).  
(Die verschiedene Stärke der Linien soll die unterschiedliche Lage der Koordinationspolyeder deutlich machen.)

dungen  $\text{BiAsO}_4$  und  $\text{BiPO}_4$  in die vergleichende Betrachtung einschließt.  $\text{BiPO}_4$  und  $\alpha\text{-BiAsO}_4$  kristallisieren im Krokoit-Typus, während eine weitere Modifikation des  $\text{BiAsO}_4$  eine Scheelitstruktur aufbaut. Auf die weitgehende Übereinstimmung in den Gitterkonstanten des tetragonalen  $\text{BiAsO}_4$  und des Pucherits weisen bereits Qurashi und Barnes (25) hin. Entsprechend dem geringeren Raumbedarf des

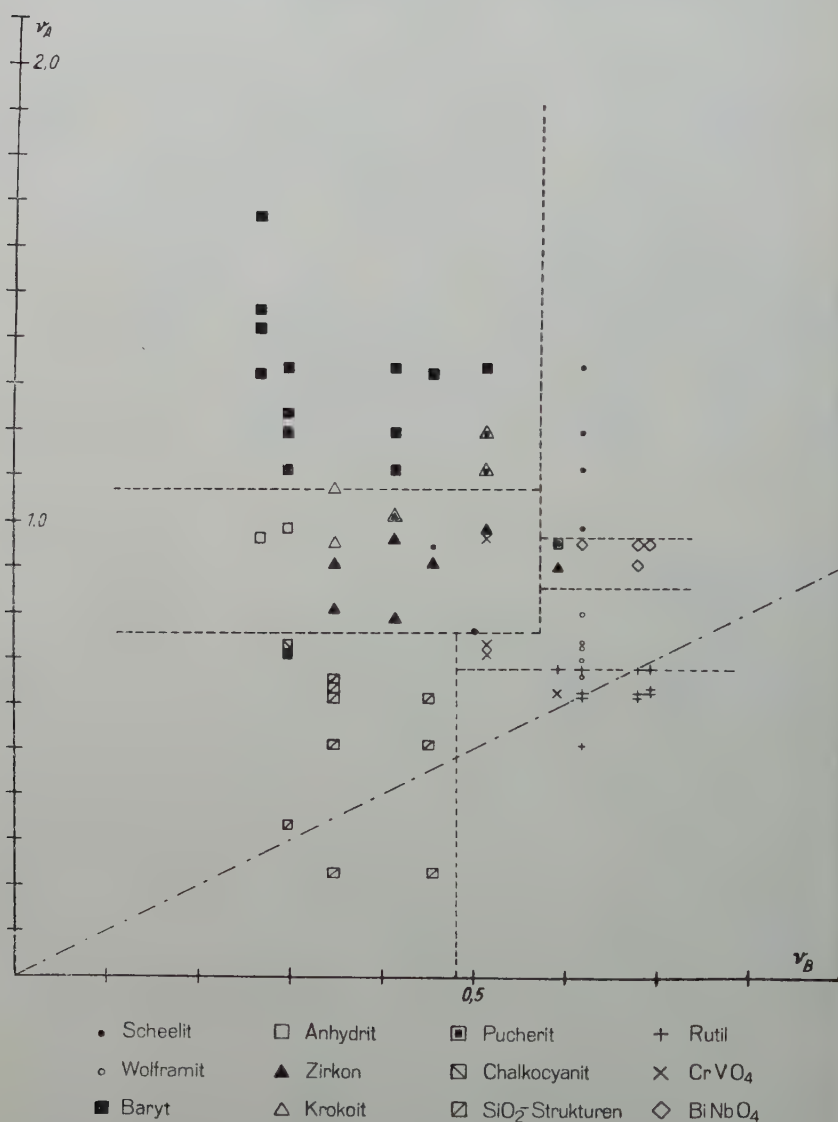


Abb. 6. Abhängigkeit der Gittertypen  $\text{ABO}_4$  von den Radien der A- und B-Kationen ( $r_B$  ist im doppelten Maßstab aufgetragen!).



$\text{As}^{5+}$ -Ions ( $0,46 \text{ \AA}$ ) gegenüber dem  $\text{V}^{5+}$ -Ion ( $0,59 \text{ \AA}$ ) ist das Volumen der Elementarzelle beim  $\text{BiAsO}_4$  kleiner als beim Pucherit (Tab. 8).

Tabelle 8

Kristallart	Raumgruppe	$a_0$	$b_0$	$c_0$
$\text{BiAsO}_4$ . . . . .	I $4_1/a$	5,08	5,08	11,70 Å
Pucherit . . . . .	P n c a	5,33	5,06	12,02 Å

Jedoch ist die geometrische Beziehung zwischen Scheelit- und Pucheritstruktur keineswegs sehr eng, und es dürfte höchstens eine Homöotypie vorliegen. Bei der Morphotropie vom  $\text{BiAsO}_4$  in das  $\text{BiVO}_4$ -Gitter findet eine tiefgreifende Deformation statt, die mit einer kristallchemischen Umwandlung „in zweiter Koordination“ vergleichbar ist. Der Abstand A—B in der  $[001]$ -Richtung wird dabei verändert (vgl. Abb. 7). In der Pucheritstruktur liegen die A-Kationen nicht mehr — wie beim Scheelit — genau zwischen zwei B-Kationen längs der c-Achse, vielmehr ist der Abstand A—B im Pucherit  $c_0/4$  bzw.  $3/4 \cdot c_0$ . In dieser Struktur kann man leicht molekelartige  $[\text{BiVO}_4]$ -Gruppen erkennen, die linear in  $[001]$  angeordnet sind (Abb. 7 b). Damit hängt eine wesentlich

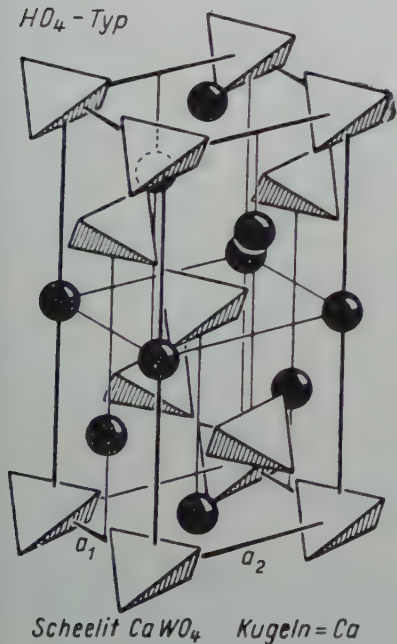
HO<sub>4</sub>-Typ

Abb. 7a

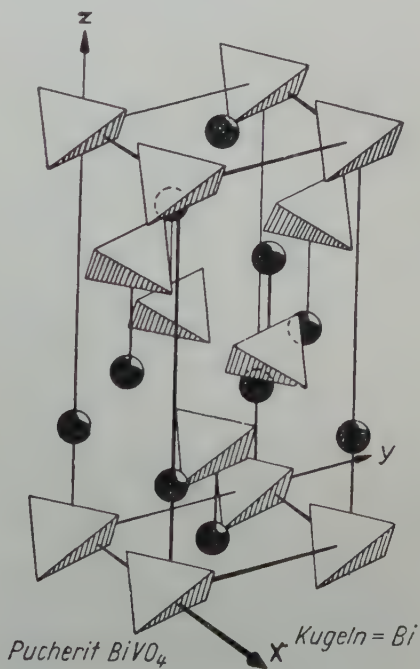
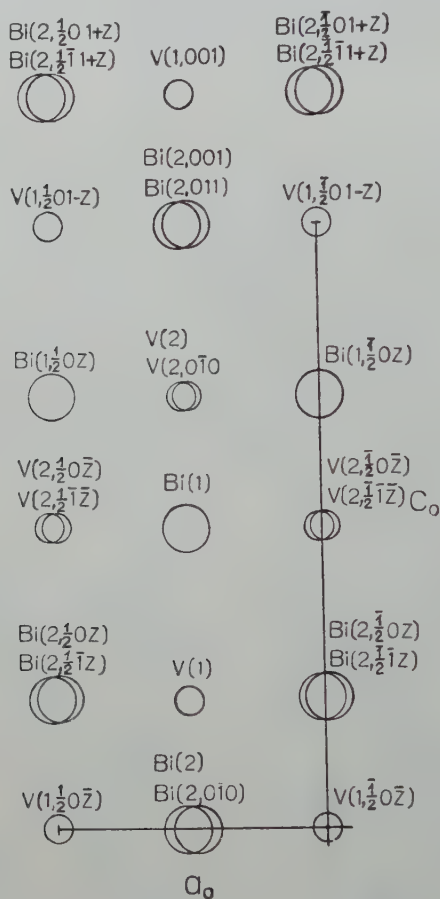


Abb. 7b

Abb. 7. Strukturtypen aus a) Scheelit (nach Th. Ernst aus: Landoldt-Börnstein 1. 4. 1955, S. 60) und b) Pucherit.

ausgeprägtere Schichtenbildung parallel (001) zusammen, die in der Scheelitstruktur nicht zu finden ist.

Schon hieraus resultieren entscheidende Unterschiede auch für das morphologische Gesamtbild beider Kristallarten. Beim Scheelit spielt



○ 2 Atome in gleicher (X,Z) -Lage,  $\pm \frac{b_0}{2}$  über Proj.ebene

Abb. 8. Projektion der Pucheritstruktur auf (010).

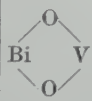

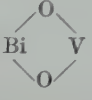
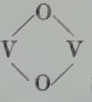
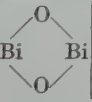
(001) bei weitem nicht jene große Rolle wie beim Pucherit. Auch ist die [001]-Zone beim Scheelit reicher an untergeordneten Formen als beim Pucherit, bei dem lediglich  $\{210\}$  — allerdings dann als dominante Form — auftritt. Außerdem ist beim Scheelit deutlich  $\{110\} > \{210\}$ . (Wegen der Morphologie von Scheelit vgl. (23) S. 166; man beachte allerdings dabei die neue Aufstellung des Scheelits! Die Transformations-

matrix „alt“ [Dauber-Dana (1892) — V. Goldschmidt] nach „neu“ lautet: 110/110/002.) Ferner ist beispielsweise beim Scheelit {112} eine der wichtigsten Formen. Demgegenüber ist beim Pucherit in der [110]-Zone neben {111} die Form {112} nur von geringer Bedeutung. In der [010]-Zone ist schließlich — abgesehen von den Endknoten {001} und {100} — lediglich {101} als untergeordnete Form vorhanden (vgl. Abb. 3). Nur die [100]-Zone zeigt in beiden Fällen eine gewisse Analogie.

### Das PBC-System und die Korrespondenz von Struktur und Morphologie

Die Vektoren der stärksten Bindungen in der Pucheritstruktur sind in Tab. 9 zusammengestellt. Die Bezeichnung der Schwerpunkte entspricht jener in Abb. 8.

Tab. 9. Stärkste Bindungen

Nr.	Bindung	Richtung	Art	Länge (Å)	zwischen den Zentren
1	a	$0\ 0\ \frac{1}{4}$		3,42	$\text{Bi}(1) - \text{V}(1); \text{Bi}\left(2, \frac{1}{2}\ 0z\right) - \text{V}\left(2, \frac{1}{2}\ 0\bar{z}\right)$ usw.
2	b	$0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{5}$		3,62	$\text{Bi}(2) - \text{V}(1); \text{Bi}(2, 0\bar{1}0) - \text{V}(1);$ $\text{Bi}(1) - \text{V}(2); \text{Bi}(1) - \text{V}(2, 010)$
3	c	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$		3,68	$\text{Bi}\left(2, \frac{1}{2}\ 0z\right) - \text{V}(1); \text{Bi}\left(2, \frac{1}{2}\ \bar{1}z\right) - \text{V}(1)$ usw.
4	d	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{5}$		3,69	$\text{V}(1) - \text{V}(1, x0z); \text{V}(2) - \text{V}(2, x0z); \text{V}(2, 0\bar{1}0) - \text{V}(2, x\bar{1}z)$
5	e	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{5}$		3,75	$\text{Bi}(1) - \text{Bi}(1, x0z); \text{Bi}(2) - \text{Bi}(2, x0z); \text{Bi}(2, 0\bar{1}0) - \text{Bi}(2, x\bar{1}z)$

Die fünf Bindungen liefern insgesamt acht verschiedene PBC-Vektoren, die aus Tab. 10 zu ersehen sind. Die beiden Ketten parallel [120] und [121] sind zwar aus gleichen Bauelementen (Rechtecke mit alternierender Eckenbesetzung durch Bi und V) zusammengesetzt, sind jedoch nicht äquivalent. Für die Länge der Vektoren gilt die Beziehung:

$$T_{[120]} = \frac{3}{4} \cdot T_{[121]}.$$

Tab. 10. Periodische Bindungsketten

Rang Nr.	PBC	Teil der Periode dargestellt.	Atomlagen und Bindungen
1	[011]	$1 \cdot T_{011}$	$b - V(1) - a - Bi(1) - b - V(2) - a - Bi(2,001) -$
2	[001]	$1 \cdot T_{001}$	$  \begin{array}{ccccccc}  -b & - & V(1) & - & a & - & Bi(1) & - & b & - & V(2) & - & a & - & Bi(2,001) & - \\  & & d & & & & c & & d & & c & & & & c & \\  & & e & & & & c & & e & & c & & & & c & \\  -b & - & Bi(2, \frac{1}{2} 0z) & - & a & - & V(2, \frac{1}{2} 0z) & - & b & - & Bi(1, \frac{1}{2} 0z) & - & a & - & V(1, \frac{1}{2} 0z) & -  \end{array}  $
3	[010]	$1 \cdot T_{010}$	$b - V(2) - b - Bi(1) - b - V(2, 0\bar{1}0) - b$
4	[120]	$\frac{1}{2} \cdot T_{120}$	$  \begin{array}{ccccccc}  & & V(2, \frac{1}{2} 0z) & - & c & - & Bi(1) & & Bi(2, 0\bar{1}1) & - & c & - \\  & b &   & & a &   & a & b &   & a & & \\  & & Bi(2, \frac{1}{2} 0z) & - & c & - & V(1) & & V(2, 0\bar{1}0) & - & c & -  \end{array}  $
5	[121]	$\frac{1}{2} \cdot T_{121}$	$  \begin{array}{ccccccc}  & & V(2, \frac{1}{2} 0z) & - & c & - & Bi(1) & & Bi(2, 0\bar{1}1) & - & c & - \\  & b &   & & a &   & a & b &   & a & & \\  & & Bi(2, \frac{1}{2} 0z) & - & c & - & V(1) & & V(2, 0\bar{1}0) & - & c & -  \end{array}  $
6	[100]	$1 \cdot T_{100}$	$  \begin{array}{ccccccc}  - & Bi(1, \frac{1}{2} 0z) & - & 2c & - & V(2, 0\bar{1}0) & - & 2c & - & Bi(1, \frac{1}{2} 0z) & - \\  & 2b & & & &   & & 2b & &   & \\  & & e & & & 2b & & e & & 2b & \\  - & V(2, \frac{1}{2} 0z) & - & 2c & - & Bi(1) & - & 2c & - & V(2, \frac{1}{2} 0z) & - \\  & & & & &   & & & &   & \\  & & & & & V(2, \frac{1}{2} 1z) & & & & V(2, \frac{1}{2} 1z) & -  \end{array}  $
7	[110]	$1 \cdot T_{110}$	$  \begin{array}{ccccccc}  - & V(2, \frac{1}{2} 0z) & - & c & - & Bi(1) & - & c & - & V(2, \frac{1}{2} 1z) & - \\  & a & & & & a & & a & & a & \\  - & Bi(2, \frac{1}{2} 0z) & - & c & - & V(1) & - & c & - & Bi(2, \frac{1}{2} 1z) & -  \end{array}  $
8	[101]	$1 \cdot T_{101}$	$e - Bi(2, \frac{1}{2} 0z) - a - V(2, \frac{1}{2} 0z) - d - V(2) - a - Bi(2) -$

In den Knotenpunkten der Zonen der acht PBC-Vektoren liegen außer den wichtigen Formen  $\{001\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{111\}$  und  $\{011\}$  auch die



recht seltenen Formen  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{116\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{212\}$  und die nie beobachtete Form  $\{110\}$ , sowie vier unbekannte Formen. Stöchiometrisch zusammengesetzte Schichten sind parallel den Ebenen  $(001)$ ,  $(210)$ ,  $(011)$ ,  $(111)$ ,  $(100)$ ,  $(010)$  und  $(110)$  festzustellen (Abb. 9–11). Nach Hartman ist dies jedoch keine hinreichende Bedingung für die

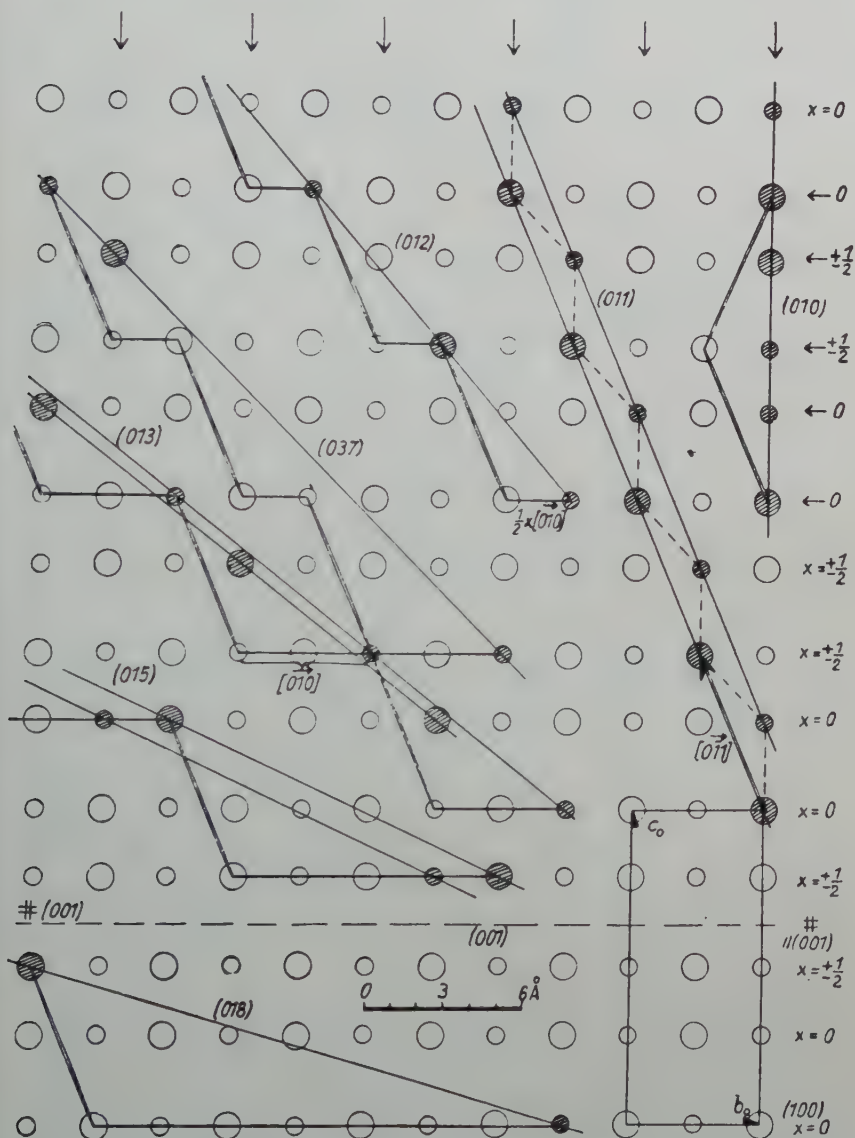


Abb. 9. Projektion der Pucheritstruktur auf  $(100)$ .

Bi = große Kreise; V = kleine Kreise. (Sauerstoff nicht eingezeichnet!)

Kennzeichnung einer F-Fläche. So scheidet die Form  $\{110\}$  aus der Reihe der F-Flächen aus, da sich deren „slices“ aus einfachen Elementarperioden von  $\{111\}$  aufbauen lassen (Abb. 10).

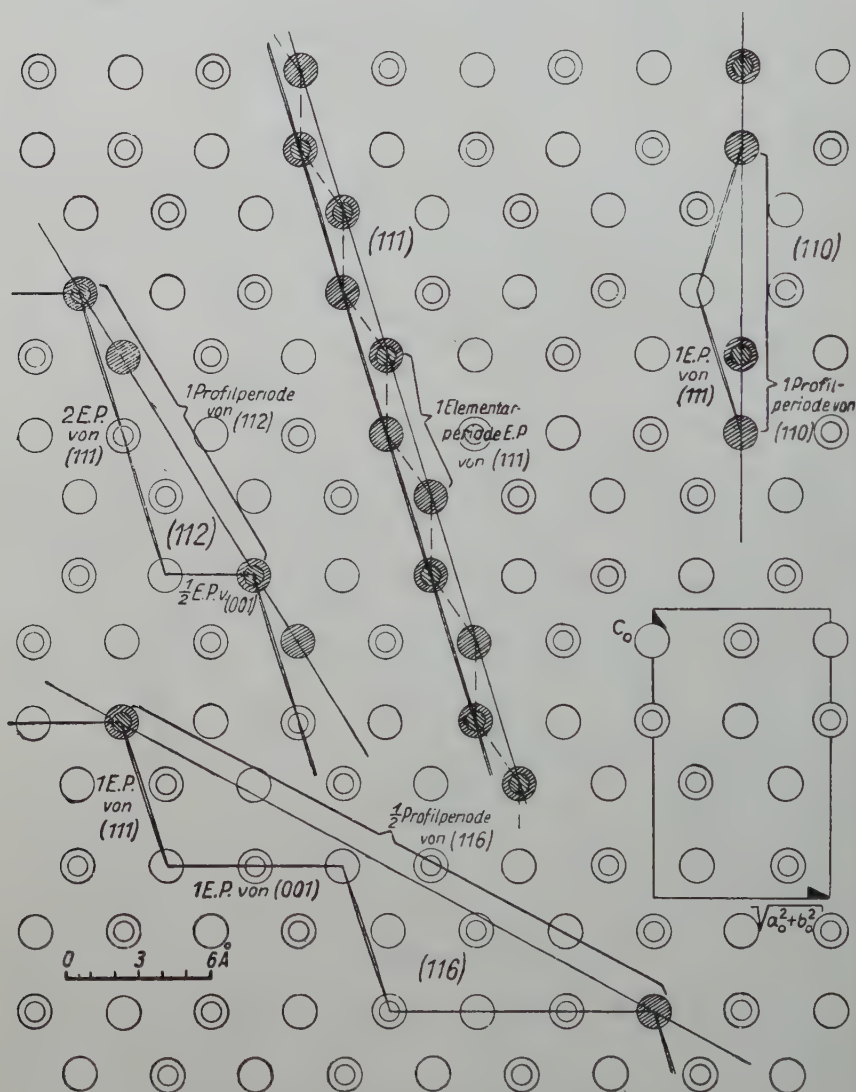


Abb. 10. Projektion der Pucheritstruktur auf  $(1\bar{1}0)$ ; vgl. Abb. 9.

Problematisch ist die Rolle des (100)-Knotens im Schnitt der wichtigen Vektoren  $[001]$  und  $[011]$ . Morphologisch ist die Fläche nur von untergeordneter Bedeutung. Offenbar ist es hier wichtig zu berücksichtigen, daß in den Schichten parallel (100) die hochgeladenen Kationen

in relativ kurzen Abständen von  $3,75 \text{ \AA}$  ( $a_0 = 5,33!$ ) aufeinanderfolgen (vgl. Abb. 7 b). Deshalb ist die Annahme nahegelegt, daß die (100)-Flächen keine „vollständigen Flächen“ im Sinne Stranskis (28) bilden, vielmehr in komplexer Weise aus „Profilperioden“ aufgebaut sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß  $\{001\}$ ,  $\{210\}$  und  $\{111\}$  als gesicherte F-Formen gelten können. Schwierigkeiten beim Ver-

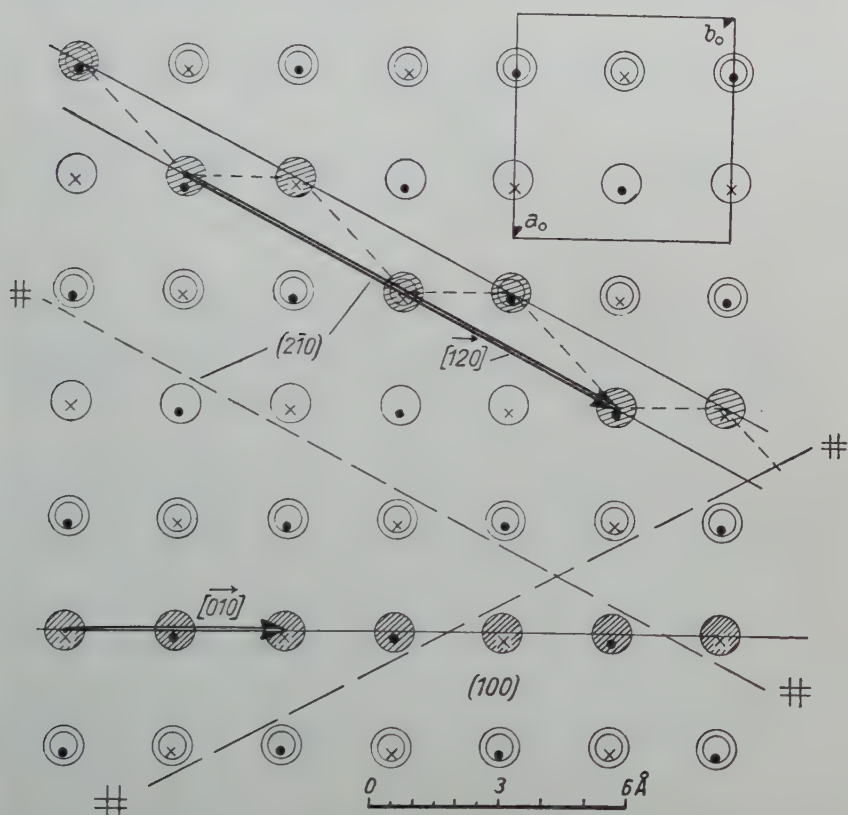


Abb. 11. Projektion der Pucheritstruktur auf (001) (vgl. Abb. 9; Punkte bzw. Kreuze bedeuten Bi- und V-Kationen in  $z=0$  bzw.  $z=\pm\frac{1}{2}$ ).

gleich zwischen Morphologie und PBC-System bereitet ferner die Richtung [100], die eine ausgezeichnete Wachstumsrichtung darstellt (vgl. Abb. 2). Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Translationsbetrag in [100] relativ gering ist und intensivere Resonanzbindungen mit wesentlich unpolarem Anteil in Richtung der  $a$ -Achse angenommen werden können, ist die Bedeutung der [100]-Kette durchaus plausibel. Doch bleibt dann die auffallend geringe Persistenz von (010) im Schnitt

der Vektoren [001] und [100] unverständlich. Auch die Stellung von (011) als F-Fläche erscheint fragwürdig. Die übrigen Formen können als S- bzw. K-Flächen diskutiert werden [Näheres vgl. (9, 15)].

Bezieht man den Gesichtspunkt der „Oberflächenaktivität“ unter Berücksichtigung der s-Vektoren nach (16, 17) in die Betrachtung ein, so ergibt sich beim Pucherit eine Möglichkeit zur sicheren Unterscheidung der drei Flächenklassen. Dabei wird die Streuung der Werte beim Übergang von den F- über die S- zu den K-Flächen im gleichen Sinne geringer, so daß für die letzten S- und die K-Flächen die Reihenfolge zunehmender „Flächenaktivität“ (212), (522), (502), (10. 4. 13), (1. 12. 27) als gesichert angesehen werden kann.

Der Vergleich des PBC-Systems mit der Morphologie ist für Pucherit im ganzen gesehen nicht sehr günstig. Es dürften in diesem Falle grundsätzliche Schwierigkeiten zum Ausdruck kommen.

### Die Spaltbarkeiten beim Pucherit

Im Schrifttum wurde bisher u. W. nur eine Spaltbarkeit nach (001) angegeben. Demgegenüber konnten an zahlreichen Kristallen Spaltrisse parallel (210) beobachtet werden. Während der Grad der Spaltbarkeit parallel (001) vollkommen ist, kann jener nach (210) noch als gut charakterisiert werden.

Bei Gleitung parallel (001) werden je Flächeneinheit ( $a_0 \cdot b_0$ ) nur zwei Bindungen zerrissen (vgl. Abb. 7 b und 11). Die Spaltebene liegt zwischen zwei nur mit Sauerstoffionen besetzten Netzebenen und ist gleichzeitig die Gleitspiegelebene a. Nach H. Jagodzinski (12) ist letzteres Bedingung für eine gute Spaltbarkeit. Die Situation der Spaltbarkeit parallel (210) ergibt sich aus Abb. 11. Bei einer solchen Spaltung müssen wesentlich mehr Bindungen je Flächeneinheit zerstört werden, so daß verständlich wird, wenn die Spaltung nicht so vollkommen erfolgt wie nach (001). Da aber parallel (210) stöchiometrisch zusammengesetzte „slices“ vorliegen, die eine der wichtigsten F-Flächen charakterisieren, ist zwischen den Schichten ein Kohäsionsminimum zu erwarten.

Unter der Voraussetzung eines im Gleichgewicht befindlichen Systems konservativer Kräfte berechnete M. D. Shapell (26) für die Qualität der Spaltbarkeit

$$C_{hkl} = \frac{A_{hkl}}{\sum_i n_i \cdot s_i \cos \vartheta_i}.$$

$A_{hkl}$  ist dabei das von der Ebene (hkl) aus der Elementarzelle herausgeschnittene Areal und der Nenner die maximale freie Oberflächenenergie.  $s_i$  bedeutet die Stärke einer bei der Spaltung zu zerstörenden Bindung, angenähert durch die Paulingsche Elektrovalenz, die vom Atom i ausgeht.  $\vartheta_i$  ist der Winkel, den die Bindung mit der Normalen zur Spaltebene einschließt, und  $n_i$  die Zahl der zerstörten Bindungen je



Atom i. Die  $C_{hkl}$  wurden für alle Flächen berechnet, denen stöchiometrisch zusammengesetzte „slices“ entsprechen. Das Verfahren liefert eine recht gute Übereinstimmung mit der Erfahrung (Tab. 11).

Tab. 11. Spaltgüte der F-Formen

Form	{001}	{210}	{011}	{111}	{010}	{110}	{100}
Spaltgüte	vollk.	gut	—?	—	—	—	—
beobachtet	+	+	—?	—	—	—	—
$C_{hkl}$ . . .	25,8	18,8	18,4	14,5	12,6	12,4	11,5

Problematisch ist hierbei lediglich die geringe Differenz in den  $C_{hkl}$ -Werten von {210} und {011}. Dagegen spricht der Unterschied zwischen  $C_{001}$  und  $C_{210}$  durchaus der Beobachtung.

Es sei erwähnt, daß unter Berücksichtigung der Maßzahlen  $1/C_{hkl}$  die F-Formen ihrer morphologischen Rangordnung nach genauer gekennzeichnet werden können.

### Zusammenfassung und Schluß

Insgesamt 4207 Pucheritkristalle von über 800 Stufen der mesothermalen BiCoNi-Formation Südwestsachsens wurden morphologisch untersucht. Messungen mit dem zweikreisigen Reflexionsgoniometer an 24 besonders ausgesuchten Individuen führten zur Auffindung von fünf neuen Formen: {013}, {018}, {101}, {116} und {010}, sowie den Vizinalen {10. 4. 13} und {1. 12. 27}. Die Durchsicht des gesamten Materials ließ erkennen, daß die Pucherite Südwestsachsens im wesentlichen in neun verschiedenen Paragenesen mit Limonit, Chalcedon bzw. Opal und Psilomelan vorkommen, die sich nach Art und Menge dieser sekundären Begleitminerale und parallel hierzu nach Habitus- und Trachttypen in vier Hauptzweige gliedern lassen.

Die morphologischen Beobachtungen wurden zur Aufstellung einer systematischen Statistik verwertet, wobei sich z. B. auf Grund der errechneten Kombinationspersistenzen folgende Rangordnung der wichtigsten Formen ergab:

{001}, {210}, {011}, {111}, {522}, {212}, {012}, {100}, {116}.

Bei den übrigen Persistenzen zeigten sich Umgruppierungen lediglich unter den weniger wichtigen Formen.

Das gewonnene Gesamtbild des Formen- und Zonensystems von Pucherit wurde der Ermittlung des morphologischen Aspektes nach Donnay und Harker zugrunde gelegt. Es ergab sich der Aspekt  $P^{**}a$  bzw.  $P \frac{2_1}{*} \frac{2_1}{*} \frac{*}{a}$  (Raumgruppe:  $Pnc a$ ).

Auf Grund der von Barnes und Qurashi bestimmten Atomlagen wurde die Pucheritstruktur diskutiert, ihre kristalchemische Stellung in der Reihe der  $ABO_4$ -Verbindungen erörtert und die Homöotypie zum Scheelittypus analysiert.

Nach der Methode von Hartman und Perdok wurde das System der PBC-Vektoren in der Pucheritstruktur ausgearbeitet und auf dieser Basis die möglichen Formen nach Flächenklassen abgeleitet. Die Hauptformen  $\{001\}$ ,  $\{210\}$  und  $\{111\}$  konnten als F-Flächen gesichert werden.

Die Spaltbarkeiten nach (001) und (210) — letztere wird zum ersten Male erwähnt — werden vom strukturtheoretischen Standpunkt aus diskutiert. Mit Hilfe der Formel für die Güte einer Spaltbarkeit  $C_{hkl}$  von Shappell gelang die Deduktion einer Rangfolge der wichtigsten Pucheritformen in brauchbarer Übereinstimmung mit den morphologischen Beobachtungen.

Für die Überlassung von Untersuchungsmaterial danken wir Herrn Prof. Dr. F. Leutwein und Herrn Dr. A. Bernstein, Mineralogisches Institut der Bergakademie Freiberg i. S., sowie Herrn Dr. Presscher, Staatliches Museum für Mineralogie und Geologie zu Dresden. Insbesondere ist es eine angenehme Pflicht des einen von uns (Sommer), den genannten Herren für die Möglichkeit, an ihren Instituten einige Arbeiten durchzuführen, zu danken.

### Literaturverzeichnis

1. Bliznakow, G., Einfluß der Adsorption auf die Gleichgewichtsform und die Keimbildungsarbeit von Kristallen. Bull. Acad. Bulgare d. Sciences, Sér. Physique **3**, 23—41 (1952). C. r. l'Acad. Bulgare d. Sciences **6**, 13—16 (1953).
2. Brögger, W. C., Min. Südnorweg. Granitpegmatit. Vidensk. Skr. Oslo, Math.-nat. Cl. **1**, Nr. 6, 76 (1906).
3. Dana, E. S., The System of Mineralogy. New York 1892, S. 755.
4. —, The System of Mineralogy. New York, London. **1**, 1051 (1951).
5. Doelter, C., Handbuch der Mineralchemie. Dresden u. Leipzig. **3**, **1**, 843 (1918).
6. Donnay, D. H., and Harker, D., A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. Amer. Min. **22**, 446 (1937).
7. Goldschmidt, V., Index der Kristallformen der Mineralien. Berlin 1890.
8. —, Kristallographische Winkeltabellen. Berlin 1897, S. 274.
9. Hartman, P., Relations between structure and morphology of crystals. Diss. Groningen 1953.
10. Hartman, P., and Perdok, W. G., On the relations between structure and morphology of crystals. Acta Cryst. **8**, 49, 521 (1955).
11. Hintze, C., Handbuch der Mineralogie. Berlin, Leipzig. **1**, **4**, **1**, 377 (1933).
12. Jagodzinski, H., Kristallographie in „Handbuch der Physik“ VII, **1** (Kristallphysik **1**), 100 (1955).
13. Kern, R., et Monier, J.-C., Interpretation des formes caractéristiques des cristaux appartenant aux mériédries non centrées. Bull. soc. Franç. Miner. Crist. **78**, 585 (1955); **79**, 129 (1956). C. r. **240**, 2338 (1955); **241**, 69 (1955).
14. Kleber, W., Die strukturtheoretische Diskussion kristallmorphologischer Fragen. Fortschr. Min. **21**, 169—224 (1937).

15. Kleber, W., Die Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur der Kristalle. *Naturwiss.* **42**, 170 (1955).
16. —, Über flächenspezifische Adsorption und Solvation. *Z. phys. Chem.* **206**, 327 (1957).
17. —, Zur Adsorptionstheorie der Exomorphose. *Z. Krist.* **109**, 115 (1957).
18. —, Über Adsorption und Epitaxie. *Fortschr. Min.* **36**, 38 (1958).
19. Kleber, W., und Kühn, L., Zur Frage der Korrespondenz zwischen Morphologie und Struktur von Struvit. *Chem. Erde* **19**, 65—85 (1957).
20. Kleber, W., und Weiner, K.-L., Vergleichende kristallographische Untersuchungen an den rhombischen Phosphaten und Arsenaten vom Typus  $Y[ZO_4] \cdot 2H_2O$ . *N. Jb. Min. Abh.* **90**, 253—284 (1958).
21. Knacke, O., und Stranski, I. N., Kristalltracht und Adsorption. *Z. Elektrochem.* **60**, 816 (1956).
22. Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie. Leipzig 1885, S. 517.
23. Niggli, P., Lehrbuch der Mineralogie II. Berlin 1926.
24. Parker, R. L., Die Kristallmorphologie im Lichte neuerer analytischer Untersuchungen. *Fortschr. Min.* **14**, 75 (1930).
25. Qurashi, M. M., and Barnes, W. H., A preliminary Structure for Pucherite,  $BiVO_4$ . *Amer. Min.* **37**, 423 (1952).  
—, —, The Structure of Pucherite,  $BiVO_4$ . *Amer. Min.* **38**, 489 (1953).
26. Shappell, M. D., Cleavage of ionic minerals. *Amer. Min.* **21**, 75 (1936).
27. Sommer, J., Beziehungen zwischen Morphologie und Struktur bei Pucherit,  $BiVO_4$ . Diplomarbeit d. Humboldt-Univ., Berlin 1958.
28. Stranski, I. N., Über die Thomson-Gibbssche Gleichung und über die sog. Theorie der Verwachsungskonglomerate. *Z. Krist.* **105**, 91 (1943/44).
29. —, Propriétés des surfaces des cristaux. Faciès cristallins à l'état pur et en présence de substances étrangères. *Bull. Soc. Franç. Min. Crist.* **79**, 359 (1956).
30. Websky, M., Über die Kristallformen des Pucherits von Schneeberg. *Min. Mitt.* **2**, 245 (1871/73).

Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum der Humboldt-Universität zu Berlin.

---

# Über die kristallochemischen Beziehungen zwischen Pyrit und Kobaltglanz

Von J. Minčeva-Stefanova, Sofia

Mit 3 Abbildungen im Text

Bei der Deutung der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Pyrit und Kobaltglanz stößt man auf Schwierigkeiten, die darin ihre Ursache haben, daß die Anisotropie des Kobaltglanzes mit dessen äußerer Kristallsymmetrie und der von M. Mechling (2) abgeleiteten pentagon-tritetraedrischen Symmetrie des Raunggitters nicht im Einklang steht. Eine Erklärung für die optischen Besonderheiten des Minerals suchte man in der polymorphen Umwandlung [Flörke (1)] oder mimetischen Ausbildung [Ramdohr (7)] der Kristalle. Die neuesten Untersuchungen des Kobaltglanzes, die E. Onorato (6) durchführte, weisen uns neue wertvolle Wege zur Kenntnis der Struktur dieses Minerals. Dieser Autor untersuchte die Flächen (100), (010) und (001) eines aus einer Zwillingslamelle isolierten Kristallindividuums. Aus den Ergebnissen nach den Weissenberg-Diagrammen, Patterson-Projektionen und der Polany-Methode zieht er den Schluß, daß das Mineral zur monoklinen Raumgruppe  $C_{2h}^2$  gehört und dessen Gitter die Komplexe As—As und S—S aufweist. Die Komplexe As—As befinden sich in einzelnen Netzen, die parallel einem Paare der Würfelflächen sind und die alternativ mit den Netzen wechseln, welche nur S—S-Komplexe enthalten. Der halitische Strukturtyp dieses Minerals bleibt aber erhalten. Eben durch diese besondere Anordnung der Schwefel- und Arsenatome ist die geringere Symmetrie des Kristallgitters beim Kobaltglanz bedingt, aber  $a_0 = b_0 = c_0$ . Mit dieser von E. Onorato angenommenen Struktur findet auch die Spaltbarkeit des Minerals eine bessere Erklärung.

Infolge der erneut nachgewiesenen Homöotypie zwischen Pyrit und Kobaltglanz müßten eigentlich sowohl orientierte Verwachsungen als auch gesetzmäßige Verdrängungen zwischen diesen beiden Mineralen zu erwarten sein. Trotzdem finden sich in der Literatur aber kaum Angaben hierüber, mit Ausnahme folgender Notiz P. Ramdohrs (7): „... Orientierte Verwachsungen mit Pyrit zeigen die größeren Kristalle (des Kobaltglanzes) z. B. in Stücken von Riddarhyttan eigentlich regelmäßig; Pyrit bildet hier eine dicke Außenkruste.“ J. v. Vultée (10), der zahlreiche Fälle von Epitaxie zwischen verschiedenen Mineralen als Beispiele anführt, zitiert für die in Rede stehenden zwei Minerale, ohne irgendeine



weitere Deutung, nur das von Ramdohr angegebene Beispiel. In den ausführlichen Arbeiten Royers (8), Moniers (4) und Neuhaus (5) fehlen jegliche Angaben über die Verwachsungen von Pyrit und Kobaltglanz.

Bei der Untersuchung des Kobaltglanzes aus der Erzlagerstätte Grube Vatiša im Westbalkan (Kreis Botevgrad, Bulgarien) wurden zwischen beiden Mineralen verschiedene Fälle gesetzmäßiger Beziehungen beobachtet, die sich zwischen den mikroskopisch kleinen Kristallen abspielten und Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

Die Erzlagerstätte Grube Vatiša ist im paläozoischen Kern der Zentralbalkan-Antiklinale aufgeschlossen; sie ist gekennzeichnet durch ein sulfid-mesothermales Vererzungsstadium, in welchem sich Pyrit, Zinkblende, Kupferkies, Bleiglanz (mit gelöstem  $\alpha$ -Schapbachit), Fahlerz u. a. gebildet haben [J. Minčeva (3)]. Während eines früheren, kobaltführenden Mineralisierungsstadiums hat sich in manchen Äderchen Arsenkies, Danait und Quarz, in anderen Pyrit, Kobaltglanz und Quarz gebildet (3).

In der letzten Paragenese kristallisierte der Pyrit zuerst in Pentagondodekaedern aus (Größe unter 0,05 mm) und unmittelbar darauf in kubischen Kristallen, die selten eine Größe von 2 mm erreichen. Der erste Habitusyp des Pyrits wird wahrscheinlich durch {210} vertreten. Zu diesem Schluß gelangt man auf Grund der Messung mehrerer Winkel in den Mineralschnitten. Der nach dem Pyrit gebildete Kobaltglanz tritt entweder in selbständigen kleinen Kristallen auf, deren Größe zwischen 0,003 und 0,07 mm schwankt, oder aber in verschiedenen breiten Zonen um den Pyrit. Die kleinen Kristalle ergeben, infolge Kombination von {111} und  $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ , pseudorhombische Schnitte. Die Randflächen der Kobaltglanzzone um den Pyrit stehen aber in deutlicher Abhängigkeit zu den Kristallumrissen des Pyrits. Hierbei lassen sich, sogar bei ein und demselben Anschliff, verschiedene Wechselbeziehungen zwischen beiden Mineralen beobachten, die folgende zwei Fälle kennzeichnen:

1. Bei den kubischen Kristallen grenzt die Kobaltglanzzone an die gut erhaltenen Kristallflächen des Pyrits (Abb. 1). Die gut ausgebildeten Kobaltglanzflächen entsprechen (100) des Pyrits, doch treten bei ihnen aber auch Flächen (111) auf.

2. Bei den pentagondodekaedrischen Kristallen sind die Grenzen zwischen beiden Mineralen mehr oder weniger unregelmäßig (Abb. 2 und 3); der Habitus der Pyritzone läßt sich im großen und ganzen aber deutlich verfolgen.

Die guterhaltenen Pyritflächen (100) sowie die Ausbildung der Kobaltglanzzone im gleichen Habitus zeigen, daß der Kobaltglanz gesetzmäßig um den Pyrit wächst, wie dies bei ihrer identischen Kristallstruktur erwartet werden kann. Der Unterschied in den Identitätsabständen der Netzebenen (200) beträgt für beide Minerale kaum 3,3% und liegt weit unter der nach Royer (8) zulässigen Differenz von 15%. In unserem

Fall wurde der Unterschied nach den Gitterkonstanten berechnet, die Dr. K. Paděra, Dozent an der Karls-Universität in Prag, für Pyrit und Kobaltglanz aus der Grube Vatiša nach der Debye-Scherrer-Methode ermittelte (Tab. 1).

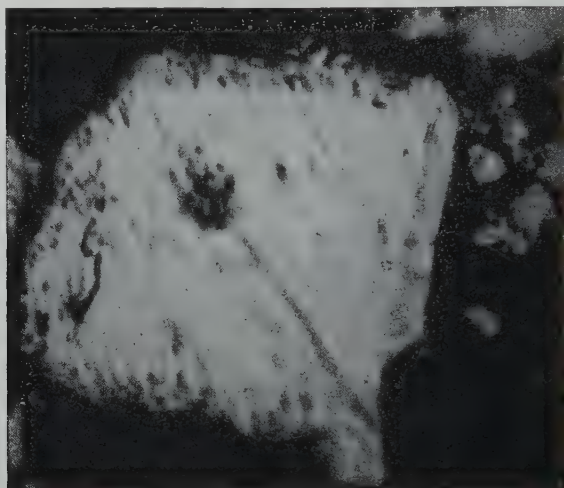


Abb. 1. Orientierte Umwachsung des Pyrits durch Kobaltglanz, 800 $\times$ .



Abb. 2. Gesetzmäßige Verdrängung des Pyrits durch Kobaltglanz, 2000 $\times$ .

Die nicht gut erhaltenen Flächen der Pyritzone und die glatten kristallinen Umriss der Kobaltglanzzone bei den pentagondodekaedrischen Schnitten sind ein Zeichen, daß sich hier die Verdrängung des einen Minerals durch das andere vollzogen hat. Die Gesetzmäßigkeit der Verdrängung kann aus der Tatsache beurteilt werden, daß die kristallinen

Umriss des Pyrits im Prozeß der Pseudomorphose lange erhalten bleiben.

Nachdem die Kobaltglanzbildung unter gleichen physikalisch-chemischen Bedingungen vor sich geht, wird die Umwachsung oder Verdrängung des Pyrits durch den Kobaltglanz offenbar durch den Habitus der Pyritkristalle, insbesondere durch den Charakter der Netzebenen, mit denen die Kobalt-, Schwefel- und Arsenionen in Kontakt kommen, kontrolliert. Wahrscheinlich spielt hier die Dichte der Ebenen (100) und (210) die entscheidende Rolle. Da die Belastungsdichte der Ebenen (100) sehr groß ist, wird das Eindringen der Ionen in das Pyritgitter erschwert, und sie begeben und verteilen sich unter dem Einfluß der orientierenden Kräfte dieser Ebenen gesetzmäßig auf deren Oberfläche. Hierbei voll-

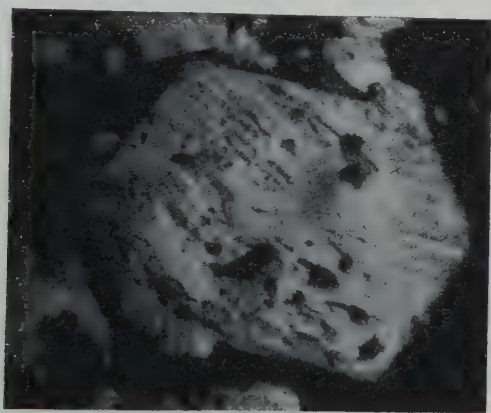


Abb. 3. Gesetzmäßige Verdrängung des Pyrits durch Kobaltglanz, 1250 $\times$ .

zieht sich ein zweidimensionales Aufwachsen [Monier (4)], was nicht nur durch die energetisch-metrischen Beziehungen der betreffenden Netzebenen [Seifert (9)] beider Minerale, sondern auch dadurch begünstigt wird, daß in der Struktur des Kobaltglanzes Ebenen nur mit S—S-Komplexen existieren (Onorato). Daher muß angenommen werden, daß der Kobaltglanz gerade durch diese Ebenen mit zwei der Flächen des Pyrits korrespondiert. Den unbedeutenden Ausmaßen der Pyritwürfel und erwähnten Übereinstimmung ist es zu verdanken, daß die orientierte Verwachsung zu einer geschlossenen Kruste oder zum weiteren Ausbau der Pyritkristalle führt. Das Erscheinen der Flächen (111) in der Kobaltglanzzone deutet auf die Tendenz der Kristalle hin, sich mit einem tetraedrischen Habitus zu umgeben, der, nach den selbständigen Kristallen des Kobaltglanzes zu urteilen, den stabilen Habitus für diese Kristallisationsbedingungen darstellt.

Bei den Ebenen (210) sind die Netzmaschen viel größer als bei (100). Die Periode beträgt in dieser Richtung bereits 6,06 Å für Pyrit und

Tab. I. Pyrit und Kobaltglanz aus Grube Vatiija, Kreis Botevgrad  
(gemischte Probe), Fe/Mn; 24 kV, 22 mA, Kamera 57,4 mm  $\varnothing$

Lfd. Nr. der Linien	I Inten- sität	20 mm	d	Pyrit				Kobaltglanz			
				d theor. bei $a_0 =$ 5,42 Å	hkl	d nach Kovalev Fe	I	d theor. bei $a_0 =$ 5,60 Å	hkl	d nach Pea- cock, Henry Cu/Ni	I
2	3	36,2	3,12	3,33 Å	111	3,102 KX	2	2,80	200	2,82 KX	6
3	2	40,5	2,80	2,71	200	2,696	8	2,50	210	2,53	10
4	8	41,9	2,71								
5	3	45,6	2,50	2,42	210	2,417	8	2,29	211	2,29	8
6	7	47,3	2,42								
7	3	50,1	2,29	2,21	211	2,206	7				
8	6	52,1	2,21	1,916	220	1,908	6	1,688	311	1,687	9
10	5	60,7	1,917								
13	4	69,9	1,691	1,634	311	1,629	10				
14	10	72,6	1,636	1,565	222	1,560	3				
15	3	76,3	1,568	1,503	320	1,498	4	1,497	321	1,493	4
17	7	80,1	1,506	1,449	321	1,444	6				
19	8	83,8	1,450	1,243	331	1,239	3				
23	3	102,1	1,246	1,212	420	1,208	4				
25	4	105,8	1,214	1,185	421	1,179	4				
28	5	109,6	1,185	1,183	432	1,103	5	1,078	333	1,078	4
30	3	113,6	1,158	1,156	332				511		
32	6	122,1	1,107	1,106	422	1,040	6	1,040	432	1,040	2
33	3 dif.	127,8	1,079						520		
35	10	136,1	1,047	1,043	333						



6,30 Å für Kobaltglanz. Daher dringen  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{As}^{2+}$  leichter in das Kristallgitter des Pyrits und verdrängen gesetzmäßig die Eisen- und einen Teil der Schwefelatome. Es ist zu erwarten, daß die Abtrennung der kristallstrukturellen Einheiten vom Pyritgitter durch die größere Flächenenergie der Ebenen (210) mitbeeinflußt wird, die unter den neuen Bedingungen den „Abbau“ des Kristalls begünstigt.

### Literaturverzeichnis

1. Flörke, W., Zur Polymorphie des  $\text{CoAsS}$ . Zbl. Min. 1926 A.
2. Mechling, M., Über die Kristallstruktur des Kobaltglanzes. Mitt. a. d. Inst. f. Min. u. Petr. d. Univ. Leipzig, N. F. Nr. 133 (1920).
3. Minčeva-Stefanova, J., Beitrag zur Kenntnis der Mineralogie u. Geochemie d. Erzlagerstätte Vatiša, Kreis Botevgrad. — Известия на Геол. инст. при Бълг. акад. на науките (Bull. de l'institut de géol. près de l'Akad. bulg. d. Sci.), vol. VII (im Druck).
4. Monier, J. Cl., Recherches expérimentales sur les épitaxies. Bull. Soc. Franç. Min. 77 (1954).
5. Neuhaus, A., Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie). Fortschr. d. Min. 29 u. 30 B, H. 2 (1952).
6. Onorato, E., Röntgenographische Untersuchungen über den Kobaltglanz. N. Jahrb. f. Min., Abh., 91 (1957).
7. Ramdohr, P., Die Erzminerale u. ihre Verwachsungen. 1950 u. 1955.
8. Royer, M. L., Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation... Bull. Soc. Franç. Min. 51 (1928) u. De l'épitaxie... Bull. Soc. Franç. Min. 77 (1954).
9. Seifert, H., Die anomalen Mischkristalle. Fortschr. d. Min. 20 (1936).
10. v. Vultée, J., Die orientierten Verwachsungen d. Mineralien. Fortschr. d. Min. 29 u. 30, H. 2 (1952).

Frau Dr. J. Minčeva-Stefanova, Bulgar. Akademie der Wissenschaften, Geolog. Institut, Moskowska 6, Sofia, Bulgarien.

[Aus dem Institut für Mineralogie und Geologie an der Technischen Hochschule Dresden (Direktor: Prof. Dr. H. Schumann).]

# Die Petrographie der Röt-Muschelkalkgrenzschichten bei Steudnitz nördlich Jena<sup>1)</sup>

Von **H. Müller**, Dresden

Mit 14 Abbildungen im Text

## Inhaltsübersicht

### A. Einleitung

### B. Geologische Verhältnisse

#### I. Stratigraphische Stellung der Myophorienschichten

#### II. Profil der Myophorienschichten im Bruch des Zementwerkes Steudnitz

### C. Bestimmung der physikalischen Daten

### D. Chemische Analysen

### E. Mineralogische Untersuchungen

#### I. Allgemeines

#### II. Karbonatische Bestandteile

##### 1. Methodik

##### 2. Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung

###### a) Kugelmergel

###### b) Gelber Grenzalk

###### c) Basiskalk

###### d) Wellenkalk

###### e) Zusammenfassung

#### III. Schwerminerale

##### 1. Allgemeines

##### 2. Menge der Schwerminerale

##### 3. Opaque Schwerminerale

##### 4. Durchsichtige Schwerminerale

###### a) Zirkon

###### b) Rutil

###### c) Turmalin

###### d) Granat

###### e) Epidot

###### f) Apatit

###### g) Kornzahlenverhältnisse

##### 5. Herkunft der Schwerminerale

---

<sup>1)</sup> Die vorliegende Arbeit ist eine Kurzfassung der gleichnamigen Dissertation, die im März 1958 der math.-naturw. Fakultät der Techn. Hochschule Dresden vorgelegt wurde.

#### IV. Nichtkarbonatische Leichtminerale

1. Methodik
2. Anteil am Gestein
3. Korngrößenverteilung
4. Mikroskopische Untersuchung der Fraktionen  $> 2 \mu \varnothing$
5. Röntgenographische Untersuchung der Fraktion  $< 2 \mu \varnothing$
6. Gesamtmineralbestand
7. Beschreibung der Leichtminerale
  - a) Quarz
  - b) Orthoklas
  - c) Plagioklas
  - d) Glimmer
  - e) Eisenhydroxyd

#### F. Vergleich der Ergebnisse der chemischen Analysen und der mineralogischen Untersuchung

#### G. Klassifizierung von Karbonatgesteinen

#### H. Deutung der Untersuchungsergebnisse

#### I. Zusammenfassung

### A. Einleitung

Der Muschelkalk Thüringens, besonders seine untere Abteilung, der Wellenkalk, der als morphologisch gut ausgeprägte Stailstufe die Umrahmung des Thüringer Beckens bildet, ist schon von einer großen Anzahl Autoren bearbeitet worden. So können wir jetzt den größten Teil dieser Ablagerung als stratigraphisch eindeutig beschrieben betrachten. Allerdings haben wir dadurch auf die Frage nach seiner Genese nur ungenügende Antworten gefunden.

Sehr gering dagegen ist die Zahl der rein petrographischen Untersuchungen. In dieser Richtung glaubte man bisher meist damit auszukommen, nur einzelne Konglomerathorizonte, Oolithbänke, Wellenfurchen oder andere von der normalen Ausbildung abweichende Gesteine zu untersuchen. Aber auch das führte nur zur Bestätigung des schon allgemein bekannten „Flachmeercharakters“ des Wellenkalkes.

Mikroskopische Untersuchungen hingegen sind nur sehr vereinzelt anzutreffen. So beschreibt Schmid (27, 28) den Röt und Muschelkalk des östlichen Thüringens auf Grund seiner jahrelangen Kartierungsarbeiten in diesem Gebiet u. a. auch mikroskopisch. Ähnliche Ausführungen finden wir bei Liebetrau (18), der in vielen Horizonten des Wellenkalkes mikroskopische Untersuchungen durchgeführt hat. Außer der Arbeit von Kreh (16), der leider nur einige oolithische Gesteine, nicht den gesamten Wellenkalk, bearbeitete, sind bis heute noch keine weiteren mikroskopischen Untersuchungen im Muschelkalk des östlichen Teils des Thüringer Beckens durchgeführt worden.

Im Gebiet von Göttingen arbeiteten Luedcke (20) und Fuchtbauer (7), wobei letzterer besonders die silikatischen Neubildungen beschreibt.

So wurde die Anregung von Herrn Prof. Dr. H. Schumann gern aufgegriffen, die Röt-Muschelkalkgrenzschiechten der Umgebung von Jena sedimentpetrographisch zu bearbeiten, zumal die alten Differenzen in der Festlegung der Wellenkalkuntergrenze bereits bereinigt worden waren [Müller (22)]. Für die Anregung sowie wertvolle Ratschläge und praktische Hinweise bei der Durchführung der Arbeit möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Schumann, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

## **B. Geologische Verhältnisse**

### **I. Stratigraphische Stellung der Myophorienschichten**

Der untersuchte Schichtkomplex, wegen des häufigen Auftretens von *Myophoria vulgaris* in seinem liegenden Teil als Myophorienschichten bezeichnet, bildet geologisch die obere Stufe des Oberen Buntsandsteins oder Röts. Innerhalb Thüringens sind drei verschiedene Fazies ausgebildet, die in den vergangenen Jahren immer der Grund für Differenzen bei der Festlegung der Röt-Muschelkalkgrenze in den verschiedenen Teilen Thüringens waren.

Betrachtet man jedoch eine genügende Anzahl von Profilen aus den verschiedenen Faziesbereichen, so kommt man zu folgendem Ergebnis. An der Basis der Myophorienschichten ist nur in einem kleinen Teil von Thüringen eine konglomeratische, glaukonitische Kalkbank ausgebildet, deren Auftreten eine sichere Festlegung der Untergrenze ermöglicht, während im größeren Teil dieser Horizont fehlt. Die nur in zwei Faziesbereichen auftretende Wechsellagerung von Kalkplatten und Mergeln im untersten Drittel der Abfolge zeigt nicht die für den Wellenkalk typische, wulstige oder flaserige Struktur und enthält oft Hohlräume, die ursprünglich mit Anhydrit ausgefüllt waren, was im unteren Muschelkalk noch nicht beobachtet wurde. Die gesamte übrige Gesteinsfolge setzt sich aus graugrünen, dünnplattigen Mergeln zusammen, denen zum Teil auch rote oder rotviolette Mergel eingelagert sind, wie sie für den Röt geradezu typisch sind. In ihnen wurde durch Bohrungen auch Gips nachgewiesen.

Die Abfolge der Myophorienschichten wird abgeschlossen durch einen strohgelben, plattigen Kalk, den sog. Gelben Grenzkalk, der im gesamten mitteldeutschen Raum vorhanden ist und sich sogar in einem Teil SW-Deutschlands findet, wo er mit dem etwas irreführenden Namen Wellendolomit bezeichnet wird.

Die aufgeführten Tatsachen sprechen für eine Zuordnung der Myophorienschichten zum Buntsandstein, zumal die in ihnen auftretende Fauna nicht mit der des Muschelkalks gleichzusetzen ist. Diese stratigraphische Eingliederung bringt ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit der Festlegung der Röt-Muschelkalkgrenze in den außerthüringischen



Triasgebieten, wo auch der Gelbe Grenzalk und die darüberliegende, meist konglomeratische Basisbank des Wellenkalkes zur sicheren Abgrenzung des Buntsandsteins gegen den Muschelkalk verwendet werden.

Die Myophorienschichten werden deshalb nun auch in Thüringen allgemein dem Röt als obere Stufe zugerechnet.

## II. Profil der Myophorienschichten im Bruch des Zementwerkes Steudnitz

Als besten Aufschluß der Röt-Muschelkalkschichten in der Umgebung von Jena muß man zur Zeit den Bruch des Zementwerkes Steudnitz (ca. 14 km nördlich Jena) bezeichnen. Nicht nur, weil in ihm die Schichtfolge vom Mittleren Röt bis zum Oberen Wellenkalk in seltener Geschlossenheit an einer Wand aufgeschlossen ist, sondern auch weil durch den laufenden Bruchbetrieb aus allen Horizonten immer frisches Material vorliegt.

Im Mai 1955 konnte an der Ostwand der Tongrube, deren Sohle vom Vulgarisdolomit gebildet wird, folgendes Profil aufgenommen werden. (Die Ziffern entsprechen den in der Arbeit angeführten Probennummern):

Liegendes:		Mittlerer
	Graugrüne, gelbstreifige, dünnplattige Mergel	Röt
1,60 m	graugrüne, oben gelbliche, kleinstückig zerfallende Mergel	(so <sub>2</sub> )
0,14 m	graue bis grüngraue, splittrig zerspringende Glaukonitbank. An der Basis konglomeratisch und zum Teil porös. Die Oberfläche ist mit Wellenfurchen bedeckt. (1)	Oberer Röt „Myophorien- schichten“ (so <sub>3</sub> )
1,25 m	graugrüne, meist stückig zerfallende, selten dünnplattige Mergel mit einzelnen Kalklinsen. (2)	
0,10 m	graue Glaukonitbank mit flachen, schalenförmigen Kalkgeröllen. (3)	
5,10 m	Wechselagerung von grauen, dichten, splittrig brechenden, maximal 8 cm starken Kalkplatten (4 a und 5 a) und graugrünen, dünnplattigen bis blättrigen Mergeln (4 b und 5 b). Das Verhältnis der Kalkplatten zu den Mergeln ist ungefähr 1 : 1. In der Wechselagerung findet sich häufig Faser- cölestin, jedoch sind die einzelnen Lagen nicht horizontbeständig und keilen oft aus. Sie erreichen eine Mächtigkeit von maximal 2 cm.	
0,17 m	graue, schwachgelbliche, dichte, bruchschillführende Kalkbank, zum Teil etwas porös und dann ocker- gelb. (6)	
4,30 m	graugrüne, dünnplattige Mergel. (7 und 8)	
1,00 m	gelblich-graue, stückig zerfallende Mergel. (9)	
1,60 m	grüngraue bis dunkelgraue, kleinstückig zerfallende Mergel. (10)	

0,50 m	gelblicher, graustreifiger, teilweise zelliger Kalkmergel. (14)	} Oberer Röt „Myophorien- schichten“ (so <sub>3</sub> )
1,90 m	graugrüner, oben gelblicher, in große Stücke mit teilweise konvexer Oberfläche zerfallender Mergel, sogenannter Kugelmergel. (11)	
0,90 m	strohgelber, dichter, plattiger Kalk, sogenannter Gelber Grenzkalk. (12)	
0,60 m	dunkel ockergelber bis brauner, sehr poröser, zum Teil feinkonglomeratischer Kalk, sogenannter Basis-kalk. (13 u und 13 o)	} Unterer Muschelkalk „Wellenkalk“ (mu <sub>1</sub> )
0,30 m	grauer, dichter, splittrig brechender Kalk. (15)	

Im Hangenden folgt der gesamte Wellenkalk bis an die Basis der Schaumkalkbänke in einer Mächtigkeit von ca. 90 m.

Das Profil von Steudnitz war deshalb für sedimentpetrographische Untersuchungen sehr viel geeigneter als die anderen in der Umgebung von Jena bekannten Aufschlüsse.

Im Mai 1955 wurden aus dem im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Profil der Tongrube des Zementwerkes Steudnitz Proben entnommen, und zwar von jedem Horizont eine, soweit dessen Mächtigkeit nicht 2 m überschritt, anderenfalls je eine aus dem Liegend- und Hangenteil. Auf die Entnahme von Durchschnittsproben wurde verzichtet.

### C. Bestimmung der physikalischen Daten

Die Untersuchung von Gesteinen ist nur selten über Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und Beschreibung des Mineralbestandes hinaus auf die Messung der physikalischen Daten des Materials ausgedehnt worden, obwohl gerade die Bestimmung der Dichte, des Raumgewichtes, der Porosität usw. sehr wichtig sind für die Fragen der Grundwasserverhältnisse im Gestein. Weiterhin können mit Hilfe dieser Daten auch geochemische und diagenetische Prozesse besser erklärt werden. Nicht zuletzt sind solche Messungen nützlich für die Beurteilung der Verwitterung der Gesteine. Die Gestalt der Poren, die für die Durchlässigkeit der Gesteine ausschlaggebend ist, muß im Dünnschliff untersucht werden.

Die Bestimmung der Dichte wurde in Pyknometern von 20 ml Volumen bei Verwendung von Wasser als Füllflüssigkeit mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,003$  durchgeführt.

Das Raumgewicht wurde an bis zur Gewichtskonstanz bei 105° C getrockneten Probequadraten von 10–15 g mit Hilfe einer im Institut gebauten Quecksilberauftriebswaage bestimmt. Durch das hohe spezifische Gewicht des Quecksilbers erreicht man eine große Genauigkeit bei der Errechnung des Formvolumens der Probe und damit des Raumgewichtes.

Das Porenvolumen (in Prozent des Formvolumens) wurde aus den Werten der Dichte und des Raumgewichtes für jede Probe errechnet. Eine Zusammenstellung aller physikalischen Daten enthält die nachfolgende Tabelle 1.

Tabelle 1

Nr.	Bezeichnung	Dichte	Raumgewicht	Porosität in %
1	unterer Glaukonitkalk	2,741	2,560	6,35
2	stückiger Mergel . . .	2,723	2,465	9,19
3	oberer Glaukonitkalk .	2,725	2,651	2,93
4 a	Kalkplatte . . . . .	2,707	2,584	4,80
4 b	dünnplattiger Mergel . .	2,768	2,414	13,00
5 a	Kalkplatte . . . . .	2,696	2,623	2,96
so <sub>3</sub> 5 b	dünnplattiger Mergel . .	2,767	2,440	11,91
6	Kalkbank . . . . .	2,703	2,580	4,44
7	dünnplattiger Mergel . .	2,732	2,318	15,02
8	dünnplattiger Mergel . .	2,713	2,389	11,81
9	stückiger Mergel . . . .	2,815	2,244	20,57
10	stückiger Mergel . . . .	2,765	2,333	15,88
14	zelliger Kalkmergel . .	2,788	2,301	17,56
11	Kugelmargel . . . . .	2,739	2,300	16,06
12	Gelber Grenzkalk . . .	2,768	2,551	7,94
13 u	Basiskalk (unten) . . .	2,741	2,128	22,26
13 o	Basiskalk (oben) . . .	2,733	2,652	2,93
mu <sub>1</sub> 15	Wellenkalk . . . . .	2,721	2,672	1,84

Um ein klareres Bild von der Änderung der physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der stratigraphischen Abfolge zu bekommen, wurden die Daten graphisch dargestellt mit den Probenabständen im wahren Verhältnis als Maßstab auf der Abszisse (Abb. 1). Daraus ist zu ersehen, daß sich die Porosität der Gesteine vom liegenden zum hangenden Teil der Myophorienschichten zunächst langsam, aber kontinuierlich erhöht. Erst in unmittelbarer Nähe der Röt-Muschelkalkgrenze schwanken die Werte erheblich. Diese stratigraphische Grenze wird damit zu einem der bedeutendsten Grundwasserhorizonte in Thüringen.

Die Schwankungen der physikalischen Eigenschaften im untersuchten Profil haben ebenso einen nicht unerheblichen Einfluß auf geochemische Prozesse, wie die Untersuchungen von Heide (8 bis 13) und seiner Schüler am Mineralogischen Institut in Jena gezeigt haben, die ihre Proben u. a. auch aus dem Bruch in Steudnitz entnehmen.

#### D. Chemische Analysen

Zur Vervollständigung der Untersuchung des Profils wurde von allen Proben der CO<sub>2</sub>-Gehalt bestimmt, und zwar indirekt auf nassem Wege.

Tabelle 2

Probe-Nr.	CO <sub>2</sub> -Gehalt %	Probe-Nr.	CO <sub>2</sub> -Gehalt %
1	32,2	8	29,4
2	23,3	9	23,8
3	36,9	10	21,7
4 a	34,4	11	17,5
4 b	15,6	12	39,3
5 a	35,8	13 u	41,7
5 b	27,3	13 o	41,9
6	32,2	14	30,9
7	27,7	15	41,9

Da auch für den CO<sub>2</sub>-Gehalt die größten Schwankungen bei den Proben 11, 12, 13 und 15, also unmittelbar im Liegenden und Hangenden der Röt-Muschelkalkgrenze, auftreten, wurden von diesen vier Gesteinen Vollanalysen ausgeführt (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3  
Ergebnisse der chemischen Analysen

Probe-Nr.	Kugelmergel 11	Gelber Grenzkalk 12	Basiskalk 13	dichter Wellenkalk 15
SiO <sub>2</sub> . . . . .	48,57	10,17	2,99	3,61
TiO <sub>2</sub> . . . . .	i. Sp.	i. Sp.	i. Sp.	i. Sp.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,49	2,48	1,17	0,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,14	1,63	1,88	0,30
FeO . . . . .	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
MnO . . . . .	—	—	0,13	—
MgO . . . . .	6,23	13,38	2,07	0,12
CaO . . . . .	15,53	31,02	49,06	53,71
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,91	0,81	0,26	0,31
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,18	0,07	0,02	0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	i. Sp.	i. Sp.	i. Sp.	i. Sp.
CO <sub>2</sub> . . . . .	17,39	39,50	41,98	41,36
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	1,79	0,83	0,35	0,32
Summe . . . . .	100,23	99,89	99,91	100,08

Einen Hinweis auf die Zusammensetzung des nichtkarbonatischen Anteils gibt uns der Vergleich zwischen den Dichtewerten und dem CO<sub>2</sub>-Gehalt (vgl. Abb. 2). Es zeigt sich nämlich, daß eine größere Dichte immer in Proben auftritt, deren CO<sub>2</sub>-Gehalt niedrig ist, während bei steigendem Karbonatgehalt die Dichte abnimmt. Der nichtkarbonatische Anteil muß also im Mittel größere Dichtewerte aufweisen als Kalkspat



( $D = 2,72$ ). Nur im hangenden Teil des Profils ist diese Abhängigkeit nicht so deutlich, was durch den erhöhten Dolomitgehalt der Gesteine bedingt ist.

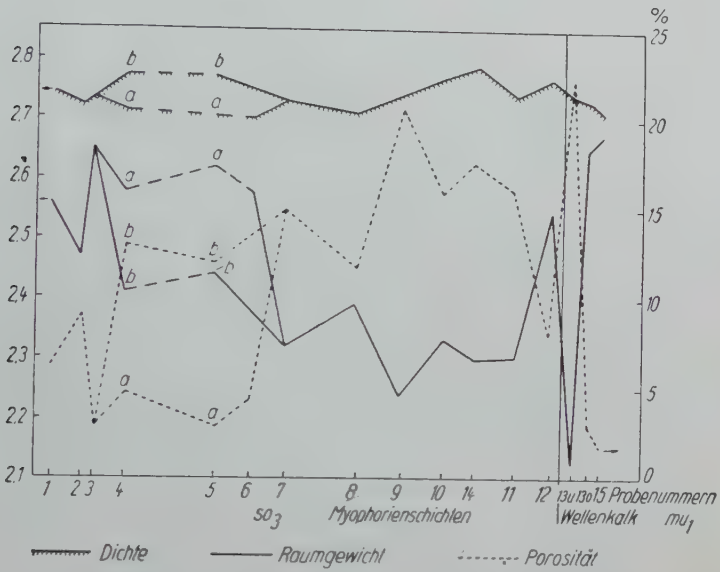


Abb. 1. Graphische Darstellung der physikalischen Eigenschaften der Gesteine.

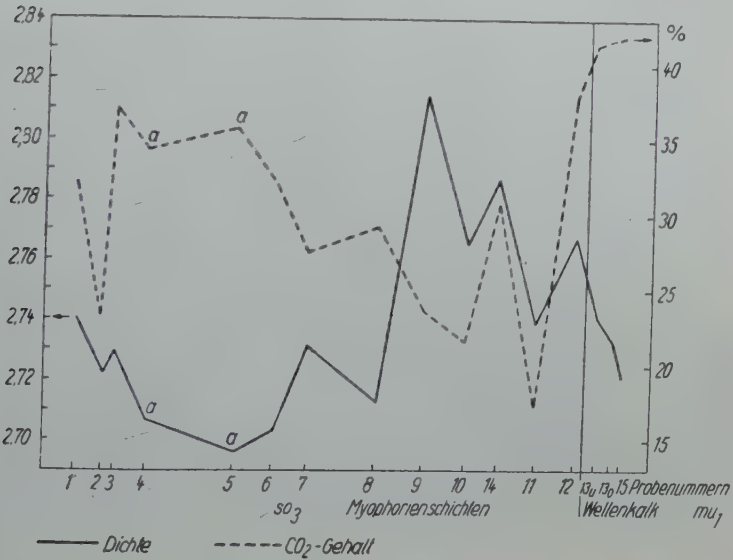


Abb. 2. Graphische Darstellung der Dichte und CO<sub>2</sub>-Gehalte der Gesteine.

## E. Mineralogische Untersuchungen

### I. Allgemeines

Die vorausgehenden Untersuchungen haben gezeigt, daß die größten Schwankungen innerhalb des Schichtkomplexes der Myophorienschichten in unmittelbarer Nähe der Röt-Muschelkalkgrenze auftreten. Da auch auf Grund der stratigraphischen Situation die Gesteine im Liegenden und Hangenden der Basis des Wellenkalkes die interessantesten Ergebnisse erwarten ließen, wurden nur diese Proben für die mikroskopische Untersuchung ausgewählt. Die Gesteine führen im nachstehenden folgende Bezeichnungen:

- Probe 11: Kugelmergel
- „ 12: Gelber Grenzkalk
- „ 13: Basiskalk
- „ 15: Wellenkalk

### II. Karbonatische Bestandteile

#### 1. Methodik

Die Unterscheidung von Kalkspat und Dolomit, auf die es ja im wesentlichsten bei der Charakteristik der karbonatischen Bestandteile ankommt, wurde im Anschliff und Dünnschliff nach dem von Lemberg (17) angegebenen Anfärbeverfahren vorgenommen.

Das Auszählen der angefärbten Schiffe wurde nach der Punktzählmethode (nach Glagolew) mit Hilfe eines im Institut gebauten Objektführers und zugehörigen elektrischen Zählwerkes durchgeführt. Bei den angefärbten Anschliffen hat es sich als sehr günstig erwiesen, das Auszählen im polarisierten Licht mit gekreuzten Nicols durchzuführen. Die Farbkontraste werden dadurch verstärkt und die Umrisse der Dolomitrhomboeder erscheinen schärfer.

Von dem durch diese Färbemethode nachgewiesenen Dolomit wurde anschließend noch im Streupräparat  $n_{\omega}$  mit Hilfe verschiedener Einbettungsflüssigkeiten bestimmt.

#### 2. Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung

a) Kugelmergel. Im Dünnschliff beobachtet man schon bei geringer Vergrößerung die am Stück kaum hervortretende Schichtung des Mergels. Sie gibt sich durch lagenweise Anordnung und Häufung von dunklen Punkten zu erkennen, die aus limonitischer Substanz bestehen. Auffällig ist das Auftreten eines zweiten Systems von Absonderungslinien, die mit der Schichtung einen Winkel von 70—80° bilden (vgl. Abb. 3).

Die Karbonate lassen sich erst bei starker Vergrößerung beobachten. Man sieht in einem feinkörnigen Grundgewebe, dessen Körner mit beliebiger Begrenzung aneinandertreffen, größere, scharf begrenzte Rhom-

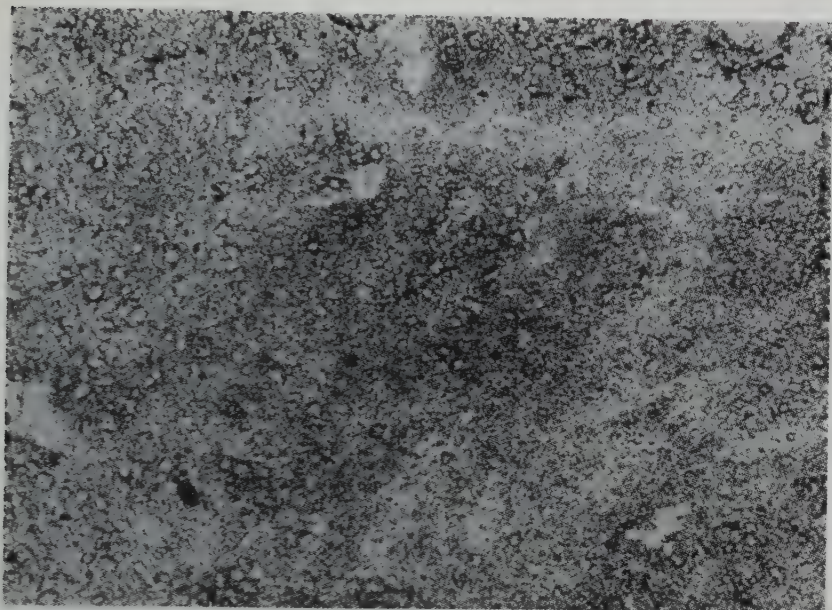


Abb. 3. Kugelmergel mit zwei Systemen von Absonderungslinien (große, graue Körner = Quarz, kleine Rhomboeder = Dolomit, dunkle Punkte = Limonit). Aufgenommen ohne Nicol. Vergr. 500 fach.

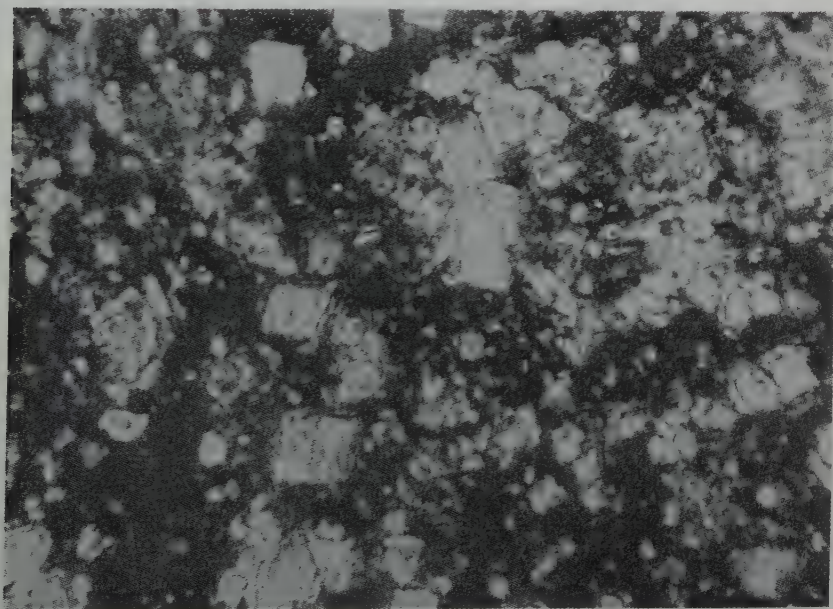


Abb. 4. Kugelmergel mit großen (hellen) Dolomitrhomboedern. Aufgenommen mit + Nicols. Vergr. 50 fach.



boeder liegen (vgl. Abb. 4). Diese messen in der langen Diagonale 0,015 bis 0,02 mm, nur vereinzelte erreichen eine Größe von 0,025 mm, während die Körner der Grundmasse sehr viel kleiner sind und selten einen Durchmesser von 0,002 mm überschreiten.

Durch Anfärben konnte gezeigt werden, daß es sich bei letzteren um Kalkspatkristalle handelt. Die größeren, scharf begrenzten Rhomboeder weisen selbst nach dreimal so langer Behandlung keine merkliche Anfärbung auf. Von ihnen wurde der ordentliche Brechungsindex im Streupräparat mit  $n_{\omega} = 1,682$  bestimmt. Es handelt sich also um einen eisenfreien Dolomit.

Nicht selten haben die Dolomitrhomboeder noch Einschlüsse von Kalkspatkörnchen. Beide zeigen dann gleiche optische Orientierung.

In angefärbten Dünnschliffen und Anschliffen wurde der Dolomitgehalt bestimmt. Bei 4000 gezählten Punkten je Schliff ergab sich ein Dolomitgehalt von 24,8%.

Die Bezeichnung Kugelmergel verdankt das Gestein seinen außergewöhnlichen Absonderungsformen. Es zerfällt, zum Teil schon allein an der trockenen Bruchwand, aber auch beim Anschlagen, in große Polyeder, deren Flächen leicht konvex gebogen sind und deshalb aus einiger Entfernung den Eindruck von Kugeln erwecken. Zerbricht man diese kugeligen Gebilde weiter, so entstehen Körper, die nicht selten eine gewisse Ähnlichkeit mit Rhomboedern besitzen.

An dieser Stelle sei auch nochmals auf die schon im vorausgegangenen Abschnitt beschriebenen, im Dünnschliff sichtbaren Absonderungslinien hingewiesen, die mit der Schichtung einen Winkel von 70–80° bilden.

Bringt man einen senkrecht zur Schichtung geschnittenen Dünnschliff zwischen gekreuzte Nicols und dreht ihn bei schwacher Vergrößerung, so fällt auf, daß das Gesichtsfeld nicht gleichmäßig hell bleibt, sondern in bestimmten Richtungen insgesamt dunkler und nach Drehung um weitere 45° wieder heller wird.

Erhöht man die Vergrößerung, so ist zu erkennen, daß nicht nur ein Teil der Dolomitrhomboeder, sondern auch die sie umgebenden Kalkspatkörnchen zur gleichen Zeit auslöschen. Auf welche Art und Weise diese Karbonate eingeregelt sind, konnte allerdings nur an den größeren Dolomitrhomboedern gemessen werden. Da aber auch diese in ihrer langen Diagonale nur maximal 0,02 mm messen, war an eine Einregelung mit Hilfe der klassischen Drehtischmethoden aus den von Schumann (30) angeführten Gründen nicht zu denken. Es wurde deshalb das von ihm beschriebene Verfahren der optischen Bestimmung der räumlichen Orientierung einachsiger Minerale ohne Drehtisch mit Hilfe des konoskopischen Bildes angewendet. So konnten noch Dolomitrhomboeder mit einer langen Diagonale von 0,01 mm eingemessen werden.

Die Ergebnisse wurden in das Wulffsche Netz eingetragen. Abb. 5 zeigt die Darstellung der Messung von einem Schliff parallel der besten Absonderungsfläche eines solchen Bruchrhomboeders des Kugelmergels.



Die optischen Achsen liegen alle annähernd auf dem Mantel eines Kegels, dessen Achse mit dem Flächenpol der Absonderungsfläche, die gleichzeitig Schliffebene ist, zusammenfällt. Der Polwinkel von ungefähr  $44^\circ$  entspricht dem Winkel zwischen Rhomboederfläche und C-Achse des Dolomits. Die Dolomite im Kugelmergel sind demnach so orientiert, daß eine Rhomboederfläche jedes Kristalls parallel der sich daraus er-

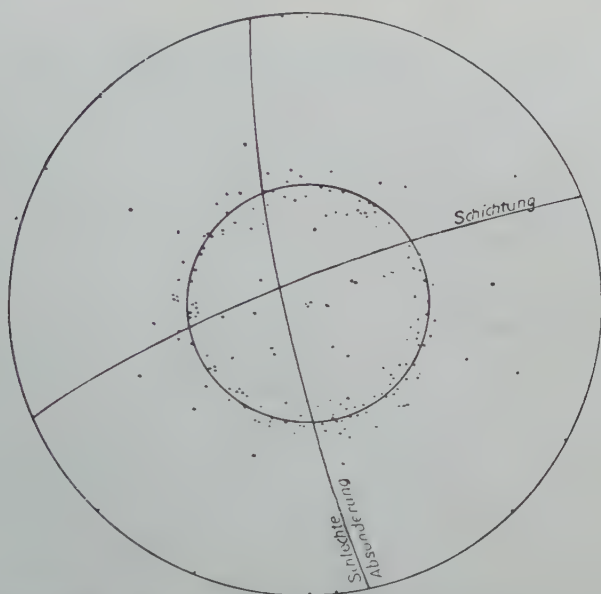


Abb. 5. Orientierung der c-Achsen von 200 Dolomitrhomboedern im Kugelmergel parallel zur besten Absonderungsfläche. Der ausgezogene Kleinkreis entspricht dem Polabstand von  $44^\circ$ .

gebenden Bruchfläche des Mergels liegt. Damit haben wir die Erklärung für diese eigentümliche Absonderung gefunden, zumal ja die Rhomboederflächen nicht nur äußere Begrenzung, sondern auch sehr gute Spaltflächen sind.

Weitaus schwieriger ist jedoch die Frage zu beantworten, warum diese Karbonate orientiert gewachsen sind. Es ist sicher, daß die Dolomite jünger sind als die sie umgebenden Kalkspatkörnchen, die nicht selten als Einschlüsse in den Rhomboedern stecken. Dabei zeigen Einschluß und Dolomitkorn gleiche Orientierung. Vor Beginn der sekundären Dolomitisierung des Kugelmergels müssen die karbonatischen Bestandteile des Gesteins also schon eingeregelt gewesen sein.

Für diese Einregelung im frühen Stadium der Diagenese kann noch keine Begründung gegeben werden. Messungen im Bruch zeigten, daß die Fläche der besten Absonderungen mit der Schichtfläche immer einen Winkel von  $70-90^\circ$  bildet. Das Streichen dieser Bruchfläche ändert

sich jedoch innerhalb des Aufschlusses sehr, wobei die Richtung um  $120^\circ$  etwas überwiegt. Man wird demnach als Ursache für die Einregelung kaum die bei der Sedimentation herrschende Strömung, als vielmehr die nachträgliche Sackung des Kalkschlammes für möglich halten.

Die graugrüne Farbe des Mergels wird hervorgerufen durch die feinsten Fraktionen der nichtkarbonatischen Substanz, die sehr gleichmäßig im Schliff verteilt ist. Seltener treten in diesem graugrünen Mergel gelblichgrüne bis bräunliche Streifen auf. Sie verlaufen parallel der Schichtung und sind Anhäufungen der im Gestein meist sehr fein verteilten limonitischen Substanz.

b) Gelber Grenzkalk. Der stroh- bis eigelbe Kalk ist im frischen Zustand dicht und bricht splittrig. Bei der Verwitterung wird das Gestein mürbe und löst sich leicht in Platten auf. Nicht selten zeigt es auch vertikale Klüftung. Eine feine Braunstreifung gibt oft die Richtung der Schichtung an. Die Färbung des Gesteins wird bedingt durch feinverteiltes Brauneisen, das durch Verwitterung des im Sediment vorhandenen Magnetits entstanden ist.

Die Magnetitkörner zeigen teilweise noch die Form von Oktaedern, bei Beobachtung im Auflicht sieht man aber, daß sie häufig Krusten von Brauneisen haben. Als Endprodukt der Verwitterung treten Pseudomorphosen von Limonit nach Magnetit auf, allerdings sind sie nur selten noch gut ausgebildet zu finden, da das im Gestein zirkulierende Wasser das durch die Verwitterung entstandene Brauneisen bald sehr gleichmäßig verteilt. Ob dieser Prozeß nur durch Verwitterungsvorgänge zu erklären ist oder schon während der Diagenese des Gesteins begann, kann noch nicht entschieden werden.

Zur Unterscheidung der Karbonate wurde wieder die schon beschriebene Anfärbemethode benutzt. Die Ergebnisse entsprechen fast denen des Kugelmergels. Die feinkörnigen Kalkspäte zeigen Pflasterstruktur und erreichen eine Größe von 0,002 bis 0,003 mm. Die sekundär entstandenen Dolomitrhomboeder sind etwas größer als im Kugelmergel. Ihre langen Diagonalen messen 0,035 bis 0,06 mm. Sehr vereinzelt treten solche von 0,09 mm auf.

Der ordentliche Brechungsindex des Dolomits wurde mit  $n_\omega = 1,681$  gemessen. Das entspricht einem eisenfreien Dolomit. Der Dolomitgehalt des Kalkes wurde durch Auszählen angefärbter Dünn- und Anschliffe mit 62,4% gefunden.

c) Basiskalk. Dieser Kalk ist ockergelb bis braun gefärbt und meist stark porös und mürbe. Seine makroskopische Ähnlichkeit mit dem teilweise oolithischen Schaumkalk im hangenden Teil des Wellenkalkes mag der Grund für die Benennung „Eingangsoolith“ gewesen sein. Die einzelnen Hohlräume sind nicht rund, wie man es nach der Auslaugung ehemaliger Ooide erwarten müßte, sondern weisen meist die Form von Rhomboedern auf. Das ließ vermuten, daß sie vorher von Dolomit erfüllt waren. Da bei einigen dieser Rhomboeder, besonders

den kleineren, die karbonatische Substanz noch erhalten war, konnte der Beweis dafür erbracht werden (vgl. Abb. 6).

Für den Basiskalk wurde der ordentliche Brechungsindex der Dolomite mit  $n_o = 1,693$  bestimmt. Der Eisengehalt beträgt nach Kennedy [aus Tröger (33)] damit 15% des Mg-Anteils des Dolomits.

Im Basiskalk haben die Kalkspatkörner einen Durchmesser von 0,01 bis 0,015 mm.

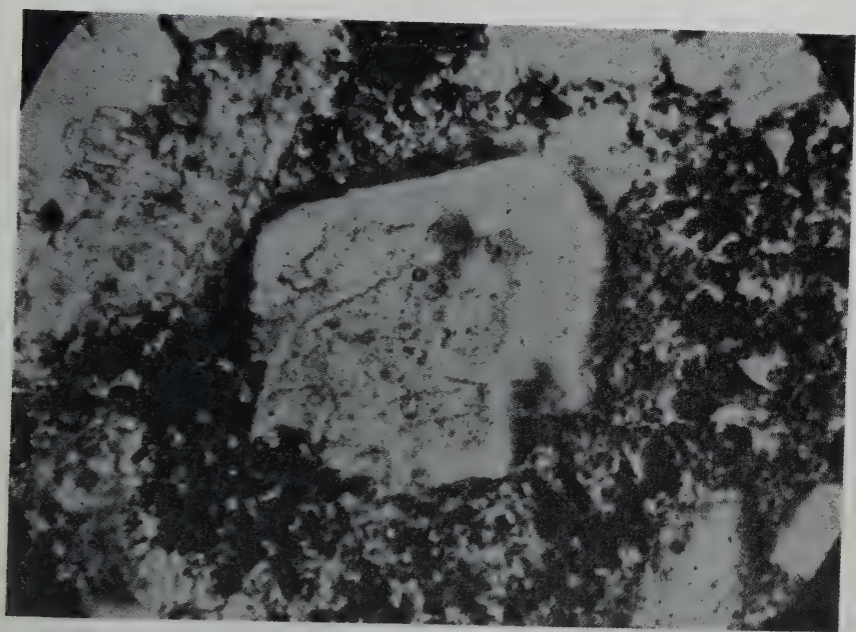


Abb. 6. Angefärbter, nicht eingedeckter Dünnschliff des Basiskalkes mit großen, teilweise aufgelösten Dolomitrhomboedern. Am Rande des ehemals mit Dolomit erfüllten Teils der Rhomboeder Eisenhydroxyd, das bei der Auflösung des ankeritischen Dolomits entstand. Aufgenommen ohne Nicol. Vergr. 600 fach.

Die Dolomite und rhomboedrischen Hohlräume messen in ihren langen Diagonalen 0,08 bis 0,15 mm, während die größeren Poren, die kaum noch regelmäßige, an Kristallform erinnernde Begrenzung haben, einen Durchmesser bis zu 0,5 mm erreichen.

Rechnet man das gesamte MgO der chemischen Analyse in Dolomit von der Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{Mg}_{85}\text{Fe}_{15})(\text{CO}_3)_2$  um, wie es der gefundene Brechungsindex  $n_o = 1,693$  fordert, erhält man einen noch im Gestein verbliebenen Dolomitgehalt von 11,6%.

Die Verteilung des Brauneisens ist hier völlig anders als im Gelben Grenzalk, wo es sich im Gestein sehr gleichmäßig verteilt befindet. Es häuft sich am Rande der rhomboedrischen Hohlräume (vgl. Abb. 6).

Noch mit Dolomit erfüllte Rhomboeder zeigen nur selten Brauneisenumrahmung. Bei der Auflösung der eisenhaltigen Dolomite wurden also nur  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{Mg}^{++}$  weggeführt, während das  $\text{Fe}^{++}$  zu  $\text{Fe}^{+++}$  oxydierte und sich als Brauneisen am Rande der entstandenen Hohlräume absetzte. Die dunkle Färbung der limonitischen Substanz läßt vermuten, daß sie auch Manganhydroxyd enthält, zumal die chemische Analyse 0,13%  $\text{MnO}$  ergab.

d) Wellenkalk. Der graue, dichte Kalkstein zeigt im Dünnschliff eine gleichmäßige, feinkörnige Pflasterstruktur der Karbonate mit einer Korngröße von 0,001 bis 0,013 mm, die nur von einigen groben Kalkspatkristallen unterbrochen wird. Sie sind sekundäre Ausfüllungen ehemaliger Schalenentrümmer. In diesem Gestein ließ sich mit Hilfe des Anfärbeverfahrens kein Dolomit nachweisen.

In den Spalttrissen der die Hohlräume ehemaliger Schalenentrümmer ausfüllenden Kalkspäte ist häufig Brauneisen anzutreffen. Der ehemalige Schalenanteil am Gestein war gering.

#### e) Zusammenfassung:

Tabelle 4

	Kugelmergel	Gelber Grenzkalk	Basiskalk	Wellen- kalk
maximale Größe der Kalkspäte . . .	0,002 mm	0,003 mm	0,015 mm	0,013 mm
mittlere Größe der Dolomite . . .	0,015–0,02 mm	0,035–0,06 mm	0,08–0,15 mm	—
$n_{90}$ der Dolomite .	1,682	1,681	1,693	—
Kalkspatgehalt . .	12,8%	22,1%	82,1%	96%
Dolomitgehalt . .	24,8%	62,4%	11,6%	—
Verhältnis Kalk- spat : Dolomit . .	1 : 1,94	1 : 2,82	1 : 0,13	—

Man kann abschließend feststellen (vgl. Tab. 4), daß sowohl der Durchmesser der Kalkspatkörner als auch die Größe der Dolomitrhomboeder in den Gesteinen vom Liegenden zum Hangenden stetig zunehmen.

Der Größenunterschied der Kalkspatkörner könnte, was allerdings sehr unwahrscheinlich ist, bereits während der Sedimentation bestanden haben. Da aber die sekundär entstandenen Dolomitrhomboeder die gleichen Verhältnisse aufweisen, muß wohl für beide Karbonate der Unterschied durch verschieden starke diagenetische Beeinflussung erklärt werden.

Der Vergleich von mineralogischer Untersuchung der Karbonate und chemischer Analyse zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Die Methode des Anfärbens mit Hämatoxylin und anschließendem Aus-



zählen der Schliffe nach dem Punktzählverfahren ergibt bei 4000 ausgezählten Punkten eine für diese Untersuchungen ausreichende Genauigkeit.

Verzwilligungen wurden an den Karbonaten nicht beobachtet.

### III. Schwerminerale

#### 1. Allgemeines

Obwohl sich der Gehalt an Mineralen mit dem spezifischen Gewicht über 2,9 für viele Sedimente als charakteristisch erwiesen hat, fehlen Untersuchungen an Karbonatgesteinen fast völlig. Was den Muschelkalk betrifft, so findet man einige Angaben in den Arbeiten von Liebetau (18), Luedcke (20) und Fächtbauer (7). Alle drei enthalten nur qualitative Angaben und die Bemerkung, daß die Menge der Schwerminerale gering und ihre Zusammensetzung sehr eintönig ist. Es wurde deshalb neben den quantitativen Auszählungen der Beschaffenheit der Körner besondere Aufmerksamkeit geschenkt, weil sich daraus am ehesten auf die Art des Transportes und die Herkunft der einzelnen Minerale schließen läßt.

Die Aufbereitung und Abtrennung wurde nach der von Schumann (31) angegebenen Methode vorgenommen.

#### 2. Menge der Schwerminerale

Angaben über den gewichtsmäßigen Anteil der Schwerminerale in Karbonatgesteinen fehlen in der Literatur fast völlig [vgl. Schumann (31)], obwohl es nur eine geringe zusätzliche Mühe ist, bei der Abtrennung der Schwerminerale die Sedimentmenge und das abgetrennte Material zu wägen, zumal die Einwaage nicht sehr genau sein muß. Die Schwierigkeit liegt bei den Karbonatgesteinen nur darin, daß man eine sehr große Menge Sediment aufbereiten muß, um wägbare Mengen an Schwermineralen zu erhalten (Tab. 5).

Tabelle 5

Gestein	Schwerminerale in Gewichtsprozenten	
	des Gesamtgesteins	des Rückstandes nach der Aufbereitung
Kugelmergel . . .	0,0013	0,0034
Gelber Grenzkalk .	0,002	0,0023
Basiskalk . . . .	0,0001	0,006
Wellenkalk . . .	0,00001	0,001

Wie man aus den Werten ersehen kann, sind die größeren Schwankungen des Schwermineralgehaltes dieser vier Sedimente nur durch den verschiedenen Karbonatgehalt bedingt. Der mengenmäßige Anteil der

Schwerminerale am nichtkarbonatischen Rückstand ist während der Bildungsdauer dieser Gesteine größenordnungsmäßig gleich geblieben.

### 3. Opake Schwerminerale

Der Opakanteil der Schwerminerale besteht nur aus metallisch-schwarzen, teilweise einen Stich ins Bräunliche zeigenden Körnern, die unregelmäßig eckig begrenzt sind. Eine Unterscheidung zwischen Magnetit und Ilmenit war nicht möglich, doch dürfte es sich bei den meisten um Magnetit handeln. Die unregelmäßige Form der Körner ist eine Folge der Umwandlung zu Brauneisen an der Oberfläche, diese limonitischen Krusten werden bei der chemischen Aufbereitung des Sedimentes vor der Abtrennung der Schwerminerale zerstört. Das Verhältnis der opaken Minerale zu den durchsichtigen ist in den untersuchten Proben wie folgt:

	opak : durchsichtig	
Kugelmergel . . . . .	1	: 3,5
Gelber Grenzkalk . . . . .	1	: 4
Basiskalk . . . . .	1	: 2
Wellenkalk .. . . .	1	: 1,1

Die Unterschiede sind vor allem als Ergebnis der Auflösung der Erze durch Verwitterungslösungen anzusprechen. In den meisten Sedimenten überwiegen die opaken Schwerminerale sehr stark. Besonders schön sind diese Erscheinungen im Gelben Grenzkalk zu beobachten, wo alle Magnetite limonitische Krusten haben und teilweise schon ganz in Brauneisen umgewandelt sind. Wahrscheinlich wurde ein Teil des Magnetits schon früh-diagenetisch aufgelöst und lieferte das Eisen für die Bildung der ankeritischen Dolomitä im Basiskalk.

### 4. Durchsichtige Schwerminerale

a) Zirkon. In den untersuchten Gesteinen tritt der Zirkon in zwei Ausbildungsformen auf. Die erste Varietät ist nicht gefärbt, meist glasklar durchsichtig und zeigt keinen Zonarbau. Oft sind längliche Einschlüsse zu beobachten, deren Längsachse parallel der kristallographischen Hauptachse des Kristalls verläuft. Die Einschlüsse selbst sind schwer zu identifizieren. In der Hauptsache dürfte es sich um Gasblasen handeln, da sie keine kristallographische Begrenzung, sondern schlauchähnliche Form zeigen. Außerdem vermindert sich die Doppelbrechung an diesen Stellen deutlich.

Diese Zirkone haben meist noch gute Flächenausbildung, oft sind nur die Kanten und Spitzen etwas gerundet. Häufig treten (100) und (110) am gleichen Kristall auf mit der steilen Pyramide (311). Seltener sind die flachen Pyramiden (101) oder (111) zu beobachten. Der Habitus ist langprismatisch. Diese Zirkone haben im Mittel eine Länge von 0,08 mm. Sie können jedoch maximal eine Länge von 0,2 mm erreichen.

Der Quotient aus Länge und Breite ist immer größer als 2, liegt im Durchschnitt bei 3,5 und erreicht bei einigen Exemplaren den Wert 7 bis 8. Trotz dieser langsäuligen Ausbildung sind Bruchstücke sehr selten. Nur etwa 3 bis 5% dieser Varietät sind an einer Seite durch Bruchflächen begrenzt; sie haben aber immer noch einen Längen-Breitenquotient über 2.

Unter der Annahme, daß die Breite der Säulchen ungefähr der Dicke entspricht, konnte die Doppelbrechung dieser Zirkone im Mittel mit 0,050 bestimmt werden. In dieser Erscheinungsform treten im Durchschnitt 20 bis 30% der Zirkone auf (Abb. 7).

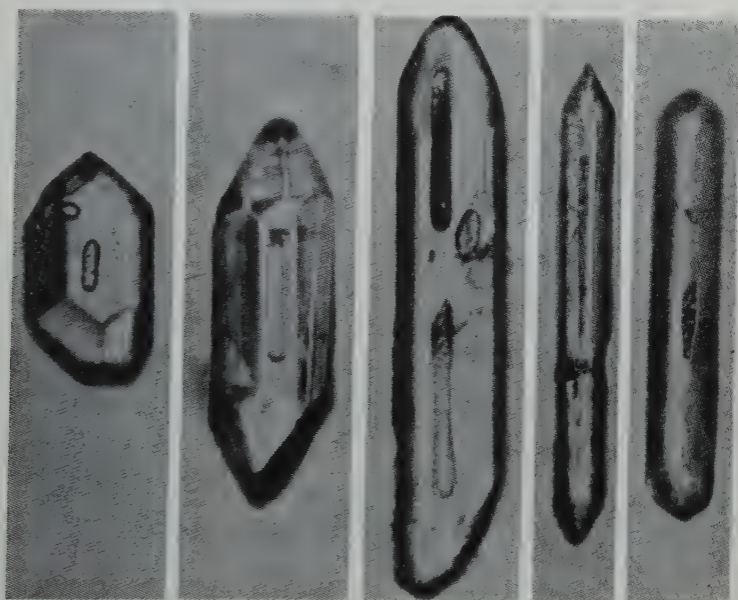


Abb. 7. Langprismatische Zirkone mit langen, der c-Achse parallelen Einschlüssen. Aufgenommen ohne Nicol. Vergr. 500 fach.

Die zweite Varietät ist meist schwach getrübt oder auch gelblich, seltener auch rötlich gefärbt. Die Farben sind nicht so kräftig, daß Pleochroismus zu beobachten ist. Selten haben die Zirkone längliche Einschlüsse, dafür oft kleine rundliche Gasbläschen, die aber keine Orientierung zur Hauptachse erkennen lassen. Häufig sind sie auch von kleinen Rissen durchzogen und zeigen deutlichen Zonarbau.

Diese Zirkone haben kaum noch äußere Flächenbegrenzung, sondern sind gut gerundet. In Ausnahmefällen kann man neben den Prismen noch die Andeutung der flachen Pyramide (111) erkennen. Die Länge der Körner mißt nie mehr als 0,05 mm. Der Längen-Breitenindex ist selten größer als 2, im Mittel 1,4 bis 1,6. Bruchstücke beobachtet man hier

noch seltener. Die Doppelbrechung liegt bei dieser Zirkonvarietät im Durchschnitt bei 0,02. Im allgemeinen haben 60 bis 70% aller Zirkone diese Eigenschaften (Abb. 8).

In jeder Probe sind im Mittel 10% der Zirkone nicht eindeutig einer dieser vorgenannten Gruppen zuzuordnen. Sie haben Merkmale beider Varietäten.

b) **Rutil.** Beim Rutil findet man selten Körner mit gut ausgebildeten Kristallflächen. Häufig treten nur gerundete Prismenbruchstücke auf. Die Farbe der Rutilite ist meist kräftig rotbraun, seltener dunkelbraun, braungrün und gelbbraun. Einschlüsse sind selten. Der deutliche Pleochroismus zeigt sich fast nur durch Veränderung der Farb-

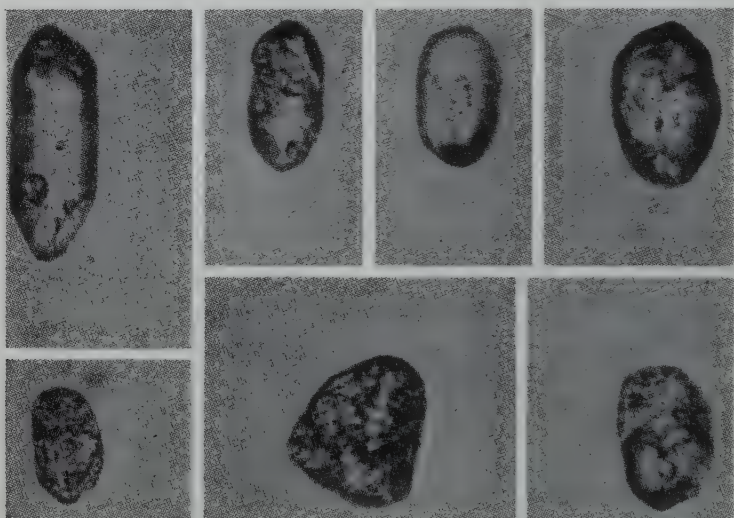


Abb. 8. Elliptisch-kugelige Zirkone, teilweise zonar (links unten), meist trüb. Aufgenommen ohne Nicol. Vergr. 590 fach.

intensität, weniger durch das Auftreten neuer Farbtöne, wobei die Intensitätsänderung der Babinetschen Regel folgt.

Vereinzelte kann man Knieswillinge nach (101) beobachten. Die meisten Rutilite haben eine Länge von 0,08 bis 0,1 mm. Das Minimum liegt bei 0,04 mm, das Maximum bei 0,16 mm (Abb. 9).

c) **Turmalin.** Der Turmalin tritt vor allem in gerundeten Bruchstücken auf, selten in gut ausgebildeten, kurzprismatischen, gerundeten Kristallen. Der kräftige Pleochroismus macht sich durch einen Farbwechsel von dunkel olivbraun oder schmutziggrün zu hell bläulich-grau bemerkbar. Einschlüsse fehlen im Turmalin völlig. Die Körner haben im Mittel einen Durchmesser von 0,075 mm. Die Doppelbrechung liegt bei  $-0,031$  bis  $-0,035$ . Die untersuchten Turmaline gehören demnach zur Gruppe der Schörle.



d) **Granat**. Die Granatkörner sind alle gut gerundet und meist farblos, seltener schwach rötlich. Sehr häufig treten bizarre, völlig zerlappte, aber trotzdem gerundete Formen auf. Die Oberfläche der Körner ist selten glatt, meist unregelmäßig buckelig. An einigen Exemplaren kann man leicht gerundete, aber trotzdem kristallographisch eindeutige Ätzgruben beobachten. Sie sind von Rhombendodekaederflächen begrenzt. Entsprechende Ätzfiguren erzeugten Brögger und Bäckström (2) und Rinne und Kulazsewski (25) durch künstliche Ätzung. Mehrmalige Wiederholung dieser Figuren führt zu terrassenförmiger Abstufung der Oberfläche der Granate. Es sind alle Über-



Abb. 9. Rutile: unten Einzel Exemplare, oben links Kniezwilling mit deutlichem Farbintensitätsunterschied der beiden Individuen (z. T. verdeckt durch runden Zirkon mit Zersetzungserscheinungen), oben rechts Herzzwilling.  
Aufgenommen mit einem Nicol. Vergr. 500 fach.

gänge von nicht angeätzten Körnern zu solchen mit deutlichen Ätzgrübchen vorhanden (Abb. 10). Diese Erscheinung ist am Granat aus Sedimenten häufig beobachtet, aber verschieden gedeutet worden.

Sauer (26) glaubte darin den Beweis für die authigene Bildung des Granates zu finden und erklärte sie als Wachstumsformen. Zu einem ähnlichen Trugschluß kam auch Kalkowsky (15), der authigenen Grossular aus dem Röt beschrieb. Von Correns<sup>1)</sup> ist inzwischen deren detritischer Charakter festgestellt worden.

Im allgemeinen nimmt man an, daß diese Formen durch Verwitterung im Sediment entstehen, wobei vor allem saure Lösungen als beson-

<sup>1)</sup> Briefliche Mitteilung.

ders aggressiv angesehen werden. Bei den untersuchten Proben handelt es sich jedoch um Karbonatgesteine, in denen saure Humuslösungen sehr rasch neutralisiert werden. Die Verwitterung ist somit kaum für diese Ätzformen verantwortlich zu machen. Eine Zerstörung des Granates während der Diagenese ist aus demselben Grunde unwahrscheinlich.

Die Entgegnung, daß solche bizarr begrenzte Körner während des Transportes zerstört oder zerbrochen werden, ist nicht für alle Korngrößen zutreffend. Im untersuchten Material erreicht der Granat Korn-durchmesser von maximal 0,1 mm. Infolge der geringen Fallgeschwindig-

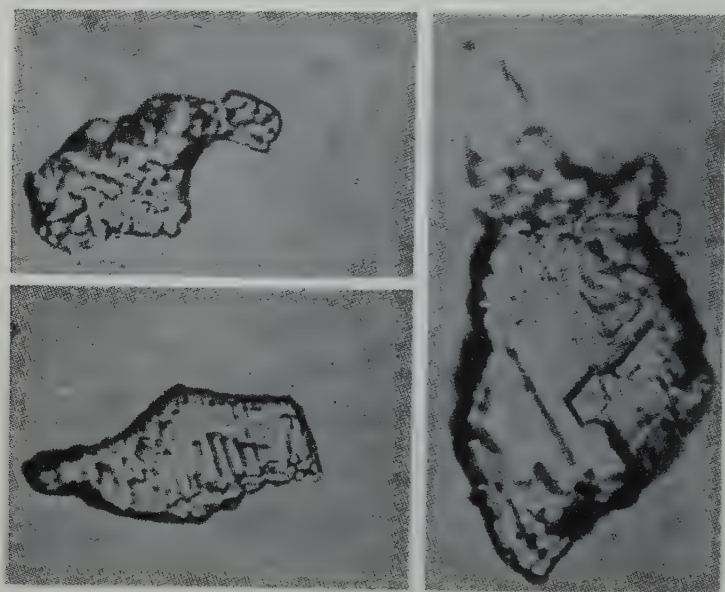


Abb. 10. Typische Granatformen mit Ätzgrübchen, die Rhombendodekaederform zeigen (rechts) und terrassenförmiger Abstufung (links unten) oder zerlappten Umrissen und warzenförmigen Erhebungen auf der Oberfläche (links oben).  
Aufgenommen ohne Niccl. Vergr. 500 fach.

keit in Wasser werden diese Fraktionen vorwiegend schwebend transportiert. Als Beweis für die geringe Beanspruchung der Körner durch den Transport sei auch auf die gute Erhaltung der Zirkone hingewiesen, die bei einem maximalen Längen-Breitenindex von 8 kaum zerbrochene Exemplare aufweisen. Die Anätzung muß also schon vor dem Transport stattgefunden haben.

e) Epidot. Nur in wenigen Exemplaren tritt der Epidot auf. Er liegt meist in schlecht gerundeten Bruchstücken vor. Der Pleochroismus ist nicht sehr kräftig. Die Farbe verändert sich von dunkelgrün zu hellgrün mit einem Stich ins Gelbe. Die Körner sind meist etwas tafelig nach der besten Spaltfläche (001) ausgebildet und zeigen die Spalt-

risse nach der (100)-Fläche sehr deutlich. Die sonst häufig beobachtete Zerfaserung nach der kristallographischen b-Richtung wurde nicht beobachtet. Die Korngröße der Epidote liegt zwischen 0,05 und 0,1 mm.

f) Apatit. Bei der Säurevorbehandlung der Gesteine wird der Apatit zerstört. Im Dünnschliff konnte er nur im Kugelmargel beobachtet werden, wird aber wahrscheinlich auch in den drei Kalken auftreten, wo er sich durch den geringen Anteil der Nichtkarbonate am Gesamtgestein der mikroskopischen Beobachtung entzieht.

Die Leisten haben eine Länge von 0,008 bis 0,01 mm und sind 0,002 bis 0,003 mm breit. Soweit sich das bei der geringen Größe der Körner beurteilen läßt, zeigt der Apatit keine Einschlüsse.

g) Kornzahlenverhältnisse. Es wurde von jedem Gestein so viel Material aufbereitet, daß mindestens 300 durchsichtige Schwermineralkörner abgetrennt werden konnten. Bei der Wellenkalkprobe war das infolge des sehr geringen Anteils nicht möglich. Das Ergebnis dieser Zählung kann deshalb mit einem größeren Fehler behaftet sein. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Auszählungen zusammengestellt.

Das Verhältnis Granat : Rutil : Turmalin bleibt vom Liegenden bis zum Hangenden annähernd konstant wie 50 : 10 : 1, während der Anteil des Zirkons im Verhältnis zu den drei genannten Schwermineralen stetig ansteigt. Damit verbunden ist eine Veränderung des Verhältnisses der beiden Zirkonvarietäten.

Tabelle 6

Kornzahlenverhältnisse der durchsichtigen Schwerminerale in Prozent

	Kugelmargel	Gelber Grenzkalk	Basiskalk	Wellenkalk
Zirkon . . . . .	42	46	57	95
Granat . . . . .	47	44	35	5
Rutil . . . . .	10	9	7	—
Turmalin . . . . .	1	1	1	—

Die in Tabelle 7 aufgeführten Werte wurden durch Auszählen von 200 Zirkonen je Probe ermittelt.

Tabelle 7

	langprismatische Zirkone %	kurze elliptische Körner %	nicht sicher einzuordnen %
Kugelmargel . . . . .	31	64	5
Gelber Grenzkalk . . . . .	22	71	7
Basiskalk . . . . .	13	83	4

Man erkennt, daß der Anteil der langprismatischen Zirkone in gleichem Maße abnimmt wie der Gehalt an Granat, Rutil und Turmalin.

### 5. Herkunft der Schwerminerale

An keinem der untersuchten Schwerminerale fanden sich eindeutige Hinweise, die für authigene Bildung eines der gefundenen Minerale sprechen. Um sichere Aussagen über Einzugsgebiet und -richtung zu machen, müßte Material aus verschiedenen Teilen des ostthüringischen Muschelkalkgebietes vorliegen. Es soll aber trotzdem versucht werden, für die häufigsten Minerale die Möglichkeiten ihres Ursprungsgesteins zu erörtern.

Relativ einfach ist diese Frage beim Granat zu beantworten. Wunderlich (35) erklärt den von West nach Ost ansteigenden Granatgehalt des mitteldeutschen Buntsandsteins durch die Nähe des sächsischen Granulitgebirges, das seinen Einfluß bis in den westlichen Teil des Thüringer Beckens geltend macht.

Der Wellenkalk des östlichen Thüringen zeigt heute im Gegensatz zum West- und Südwestrand des germanischen Muschelkalkbeckens keine klastische Strandfazies mehr. Sie ist der Abtragung zum Opfer gefallen. Obgleich die Breite dieser sandigen Küstenfazies von sehr vielen Faktoren abhängt, kann man die am West- und Südwestrand des Beckens gefundenen Verhältnisse wohl größenordnungsmäßig übernehmen.

Das Ergebnis einer solchen Überlegung zeigt, daß die Verbreitung der Wellenkalksedimente ungefähr dem heutigen Auftreten des grobklastischen westsächsischen Buntsandsteins entsprochen haben muß. Vielleicht haben diese Sedimente der Küstenfazies sogar eine ihm ähnliche petrographische Beschaffenheit gehabt.

Die Herkunft des Granates aus dem Granulitgebirge kann damit auch für die untersuchten Gesteine an der Röt-Muschelkalkgrenze zumindest als sehr wahrscheinlich gelten. Die Anätzung des größten Teils der Körner könnte gut bei der Verwitterung des Granulits entstanden sein. Piller (24) beschreibt aus verwittertem Brockengranit ähnliche Granatformen. Vielleicht sind die meisten Granaten auch schon zur Zeit des Unteren Buntsandsteins in die klastischen Sedimente hineingelangt und dort durch Verwitterungseinflüsse während der Dauer des Mittleren Buntsandsteins angeätzt worden, ehe sie das Meer, das schon zu Beginn des Röts durch die Oberschlesische Pforte eindrang und sich im Wellenkalk noch erweiterte, nochmals aufbereitete und beckeneinwärts transportierte.

Die Herkunft des Zirkons ist etwas schwieriger zu entscheiden, da man trotz vieler eingehender Untersuchungen noch keine speziellen Merkmale gefunden hat, die die Zirkone der Metamorphite von denen der Eruptiva unterscheiden.

Als Liefergebiet kommt zunächst wieder das Granulitgebirge in Frage. Thüra ch (32) und Chr u s t s c h o f f (3) konnten bei ihren



Untersuchungen nachweisen, daß bei Zirkonen aus Eruptivgesteinen diejenigen aus Ergußgesteinen deutlich größer sind als die der Tiefengesteine. Demnach könnte der größte Teil der langprismatischen Zirkone aus den Quarzporphyren des Rotliegenden NW-Sachsens stammen, zumal die Quarzporphyrgerölle im Buntsandstein beweisen, daß dieser Raum in der Trias Abtragungsgebiet war. Die im Institut für Mineralogie und Geologie an der Technischen Hochschule Dresden durchgeführten Schwermineraluntersuchungen an diesen Quarzporphyren ergaben, daß Zirkone dieser Varietät vor allem im Rochlitzer Quarzporphyr auftreten.

Die kurzen, elliptischen Zirkone können nicht durch Verrundung der anderen Varietät entstanden sein, denn es fehlen in ihnen die in den langen Zirkonen sehr häufig beobachteten schlauchartigen Hohlräume. Sie müssen deshalb in ihrer Hauptmenge aus anderen Gesteinen stammen. Claus (4) machte bei seinen Untersuchungen die Beobachtung, daß sich Eruptiva und Metamorphite neben dem Granatgehalt immer durch die auftretende Rundung der Zirkone in den letzteren unterscheiden. Wenn dieser Befund allgemeine Gültigkeit besitzt, wäre das Granulitgebirge auch als Liefergebiet für die runden Zirkone anzusehen [siehe aber (31), S. 95].

Die in relativ wenigen Exemplaren vertretenen Rutil und Turmaline können sowohl in Eruptivgesteinen als auch Metamorphiten ihre Heimat haben.

Die Änderung des Mengenverhältnisses innerhalb der durchsichtigen Schwerminerale vom Liegenden zum Hangenden, was sich besonders durch eine Zunahme der kleinen elliptischen Zirkone gegenüber allen anderen Mineralen bemerkbar macht, könnte zu dem Schluß verleiten, eine Änderung der Einzugsrichtung und damit einen Wechsel des Abtragungsgebietes anzunehmen.

Ein Vergleich der Korngrößen der einzelnen Schwerminerale erklärt diese Änderung der Kornzahlenverhältnisse. Obwohl bei der Aufbereitung der Proben nur die feinsten Korngrößen ( $\ominus$  unter 0,006 mm) abgeschlämmt wurden, treten die einzelnen Schwerminerale nur in bestimmten Fraktionen auf (vgl. Tab. 8).

Es lassen sich zwei Korngrößenklassen unterscheiden. In der gröberen ( $\ominus$  über 0,04 mm) sind Granat, Rutil, Turmalin, langprismatischer Zir-

Tabelle 8

	Korndurchmesser in mm	
	maximal	minimal
Granat . . . . .	0,1	0,06
Zirkon (langprismat.)	0,2	0,04
Zirkon (rundlich) . .	0,05	0,01
Rutil . . . . .	0,16	0,04
Turmalin . . . . .	0,1	0,06

kon und ein kleiner Teil der rundlichen Zirkone vertreten. Die feinere Fraktion ( $\ominus$  unter 0,04 mm) setzt sich nur aus den gerundeten, ellip-tischen Zirkonen zusammen. Die Veränderung des Schwermineral-bestandes ist folglich durch eine Verminderung der Transportkraft vom Liegenden zum Hangenden zu erklären, die eine Verfeinerung des detritischen Materials zur Folge hatte.

Wir brauchen folglich für die Deutung der Ergebnisse der Schwer-mineralanalyse keine Änderung der Einzugsrichtung und des Abtragungs-gebietes an der Wende vom Röt zum Muschelkalk anzunehmen.

#### IV. Nichtkarbonatische Leichtminerale

##### 1. Methodik

Bei der Untersuchung der Proben wurde vor allem Wert auf die Korngrößenverteilung dieses Rückstandes gelegt, um die Ergebnisse der Schwermineralanalyse zu bekräftigen. Weiterhin sollte untersucht werden, ob sich ähnliche diagenetische Veränderungen beobachten lassen, wie sie F ü c h t b a u e r (7) aus dem Göttinger Muschelkalk beschreibt.

Der nichtkarbonatische Rückstand wurde im Atterberg-Zylinder im thermokonstanten Raum nach dem Verfahren von Correns und S c h o t t (6) geschlämmt. Die Fraktionen mit Korndurchmesser  $> 2 \mu$  wurden mit zwei verschiedenen Einbettungsmitteln (Mischungen aus Nelkenöl und Zedernholzöl mit den Brechungsindizes  $n_1 = 1,540$  und  $n_2 = 1,527$ ) untersucht. Zur Bestimmung des quantitativen Mineralbestandes wurden je Präparat 400 Leichtmineralkörner ausgezählt. Die feinste Fraktion mit Teilchengröße  $< 2 \mu$  wurde röntgenographisch untersucht.

##### 2. Anteil am Gestein

Die Bestimmung des Prozentgehaltes der Gesteine an nichtkarbona-tischen Bestandteilen ergab die nach den Ergebnissen der chemischen Analysen etwa zu erwartenden Mengen (Tab. 9).

T a b e l l e 9

Proben	Kugelmergel	Gelb. Grenzkalk	Basiskalk	Wellenkalk
Rückstand . . . .	62%	16%	6%	5%

Ein Vergleich mit den von F ü c h t b a u e r (7) gefundenen Werten (für den Grenzgelbkalk 15%, für den Wellenkalk 8%) zeigt die Gleich-mäßigkeit der Zusammensetzung dieser Gesteine über das ganze Thü-ringer Becken.

## 3. Korngrößenverteilung

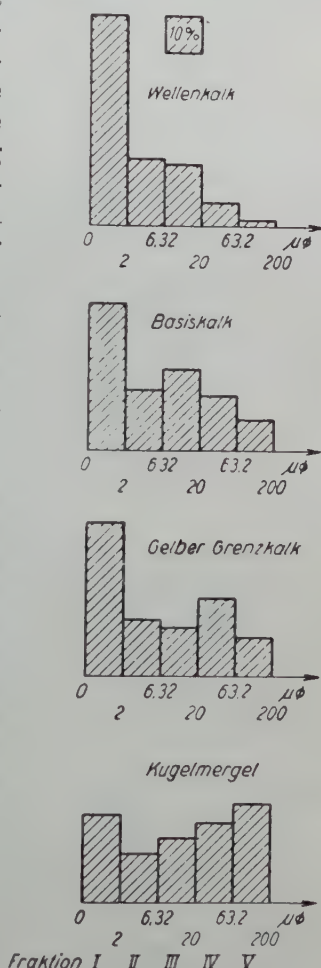
Die maximale Korngröße liegt in allen Proben unter 0,2 mm. Die Ergebnisse der Schlämmanalyse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Da die feinste Fraktion ( $< 2 \mu \ominus$ ) nicht noch in weitere Korngrößenklassen zerlegt wurde, zeigt die graphische Darstellung der Korngrößenverteilung nur für die Fraktionen II bis V die wahren Verhältnisse (Abb. 11). Die schon bei der Untersuchung der Schwerminerale beobachtete Veränderung der Korngrößen vom Liegenden zum Hangenden wird durch die Ergebnisse der Schlämmanalyse bestätigt.

Während der Kugelmergel noch ein deutliches Vorherrschen der feinsandigen Komponente zeigt, verlagert sich dieses Maximum in jeder folgenden Schicht um eine Korngrößenklasse.

Wir finden in den Ergebnissen der Schlämmanalyse einen deutlichen Hinweis auf die stetigen Veränderungen, die an der Röt-Muschelkalkgrenze den Übergang von den Mergeln des Oberen Buntsandsteins zu den Gesteinen des Wellenkalkes bewirkten. Die nach F ü c h t b a u e r (7) während des gesamten Muschelkalkes annähernd gleichbleibenden Verhältnisse zeichnen sich, wie Tabelle 11 beweist, also schon unmittelbar über der Basis des Wellenkalkes ab.

Abb. 11.

Korngrößenverteilung der Nichtkarbonate.



Fraktion I II III IV V

Tabelle 10. Die Korngrößenverteilung der Nichtkarbonate in Gewichtsprozenten

Fraktion Nr.	$\varnothing$	Kugel- mergel	Gelber Grenzkalk	Basis- kalk	Wellen- kalk
I	$< 2$	22,8	41,3	39,2	56,6
II	2 - 6,32	13,0	15,1	15,9	18,5
III	6,32- 20	16,9	12,8	21,6	16,8
IV	20 - 63,2	21,0	20,8	15,1	6,5
V	63,2 -200	26,3	10,0	8,2	1,6

Tabelle 11

Fraktion Ø	Korngrößenverteilung in Gewichtsprozenten	
	Wellenkalk an der Basis von Steudnitz	Wellenkalk bei Göttingen nach F ü c h t b a u e r (7)
< 2	56,6	62,2
2 - 6,32	18,5	21,4
6,32- 20	16,8	12,7
20 - 63,2	6,5	3,6
63,2 -200	1,6	0,1

4. Mikroskopische Untersuchung der Fraktionen  $> 2 \mu \ominus$ 

Der nichtkarbonatische Anteil setzt sich im wesentlichsten aus Quarz, Orthoklas, Plagioklas und Glimmer zusammen. Sehr unterschiedlich ist aber die Verteilung der Leichtminerale in den einzelnen Fraktionen. Dabei unterscheidet sich der Kugelmergel durch seinen niedrigen Feldspatgehalt in den größeren Fraktionen von den drei übrigen Gesteinen.

Tabelle 12

Die Verteilung der Leichtminerale in den untersuchten Proben und Fraktionen

(In Kornzahlprozenten)

Mineral	Fraktion	Kugelmergel	Gelber Grenzkalk	Basiskalk	Wellenkalk
Quarz	V	95	41	54	49
	IV	94	56	48	48
	III	62	48	36	38
	II	45	38	27	25
Glimmer	V	2	3	4	5
	IV	4	8	17	21
	III	36	44	54	56
	II	53	59	68	71
Orthoklas	V	1	36	31	31
	IV	1	22	26	17
	III	1	7	7	4
	II	1	2	3	2
Plagioklas	V	2	20	11	15
	IV	1	14	9	14
	III	1	1	3	2
	II	1	1	2	2
Brauneisen, bezogen auf 100 übrige	V	—	2	—	—
	IV	2	4	5	2
	III	2	10	30	8
	II	8	35	48	15



Allen Proben ist gemein, daß der Quarzgehalt in der größten Fraktion sein Maximum hat, während der Glimmer und das Eisenhydroxyd von der groben zur feinen Korngrößenklasse an Menge zunehmen. Der Feldspatgehalt liegt in der Fraktion II und III unter 10%, steigt jedoch in den drei untersuchten Kalken in den größeren Fraktionen sprunghaft auf das Vielfache davon an.

## 5. Röntgenographische Untersuchung der Fraktion $< 2 \mu \oplus$

Von jeder Probe wurden mit  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung in Kameras mit Durchmesser 57,3 mm Pulveraufnahmen hergestellt, die bei allen Proben sehr wenige und teilweise verwaschene Linien zeigten.

Die Auswertung ergab, daß die feinste Fraktion fast nur aus Illit besteht. Quarz, der sich nach F ü c h t b a u e r noch bei ungefähr 3% Beimengungen durch das Auftreten des Reflexes bei  $d = 1,537 \text{ \AA}$  zu erkennen gibt, konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden. Außer Illit scheinen Tonminerale zu fehlen oder sind nur in ganz geringen neben viel Illit nicht nachweisbaren Mengen an der Zusammensetzung der feinsten Fraktionen beteiligt. Eine ähnliche Zusammensetzung haben nach M a e g d e f r a u und H o f m a n n (21) auch die feinsten Fraktionen der Mergel des Unteren Röt bei Jena.

## 6. Gesamtmineralbestand

Aus den Werten der Kornzahlenverhältnisse der Leichtminerale in den Fraktionen mit Korndurchmesser  $> 2 \mu \oplus$  und dem Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung der feinsten Fraktion wurde der Gesamtmineralbestand des nichtkarbonatischen Anteils der Proben errechnet (Tab. 13).

T a b e l l e 13

Mineral	Kugelmargel	Gelber Grenzalk	Basiskalk	Wellenkalk
Quarz . . . . .	59,65	24,62	18,96	13,56
Orthoklas . . . . .	0,76	8,98	7,52	2,56
Plagioklas . . . . .	1,02	5,00	2,78	1,74
Glimmer . . . . .	13,77	12,81	16,71	20,96
Illit . . . . .	23,00	41,00	39,00	57,00
Brauneisen . . . . .	1,80	7,59	15,03	4,18

Danach nimmt in den Kalken mengenmäßig der Illit die erste Stelle ein. Rechnet man zu diesen glimmerartigen Tonmineralen noch die in den größeren Fraktionen ausgezählten Glimmer dazu, bei denen es sich um mehr oder weniger abgebaute Biotite und Muskovite handelt, erreicht der Anteil dieser Schichtsilikate im Mittel über 50% des Gesamt-rückstandes.

Erst an zweiter Stelle folgt in den Kalken der Quarz, der vom Liegenden zum Hangenden immer mehr an Menge zurücktritt. Der Feldspat, der ebenfalls in den gröberen Fraktionen angereichert ist, spielt mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle. Im Kugelmergel wird mit 1,78% das Minimum erreicht, während die Rückstände der drei Kalke Feldspatgehalte von 4,3 bis 13,98% aufweisen. Auch im Verhältnis Orthoklas : Plagioklas unterscheidet sich der Mergel von den hangenden Kalken. Während sich im ersteren das Verhältnis 1 : 1 der feineren Fraktionen durch das Vorherrschen des Plagioklases in der größten Fraktion im Gesamtmineralbestand nur unerheblich zu dessen Gunsten verschiebt, überwiegt in den Kalken der Orthoklas deutlich und erreicht fast das Doppelte des Plagioklasgehaltes. Das Brauneisen, das in der Fraktion 2 bis  $6,32 \mu \ominus$  zum Teil bis zu 50% ausmacht, erreicht im Gesamtückstand im Durchschnitt nur wenige Gewichtsprocente. Die Anreicherung in den feineren Fraktionen erklärt auch die intensive und gleichmäßige Färbung der Gesteine bei nur geringen Gehalten an Brauneisen.

In dem dunkelgrün gefärbten Kugelmergel wird diese gelbe Farbe durch das Überwiegen der silikatischen Minerale überdeckt. Auf gleiche Weise erklärt sich auch die Graufärbung der Wellenkalkprobe, bei der sich die dunkle, grüngraue Farbe des Rückstandes nur durch den großen Anteil der hellen, karbonatischen Minerale aufhellt.

## 7. Beschreibung der Leichtminerale

a) Quarz. Die Quarzkörner sind in allen Fraktionen unregelmäßig zackig begrenzt und zeigen kaum gerundete Kanten. Kristallographisch deutlich begrenzte Körner fehlen fast völlig. Undulöse Auslöschung ist ebenso häufig wie eingeschlossene Gasbläschen. Seltener konnte als Einschluß Apatit beobachtet werden. Gegen eine nur detritische Entstehung aller Quarze spricht das Auftreten von eingeschlossenen Karbonaten. Diese häufen sich besonders in der äußeren Kornrandzone. Sie zeigen stets deutlich die Form des Rhomboeders und fallen zwischen gekreuzten Nicols besonders durch ihre hohe Doppelbrechung auf (Abb. 12). Sie lassen keinen Zusammenhang zur Orientierung der Quarze erkennen.

Man sollte jedoch das authigene Quarzwachstum in diesen Fall nicht zu sehr überschätzen. Es handelt sich in den Fällen der eben beschriebenen Art zum größten Teil um Umwachsungen von detritischen Körnern. Das wird durch folgende Beobachtung bekräftigt:

1. Die Einschlüsse von Karbonatrhomboedern sind nur in den Randzonen häufig.
2. Es treten keine Quarzkörner mit deutlicher Flächenbegrenzung auf, wie man es bei reinen Neubildungen erwarten muß.
3. Die Veränderung des Kornzahlenverhältnisses in den verschiedenen Fraktionen ist stetig und zeigt nicht so krasse Unterschiede wie bei den Feldspäten.

Die Untersuchung der Karbonate zeigte, daß nur die Dolomite in der Form der Rhomboeder auftreten, nie aber der Kalkspat. Es liegt deshalb nahe, auch die rhomboedrisch begrenzten Einschlüsse in den

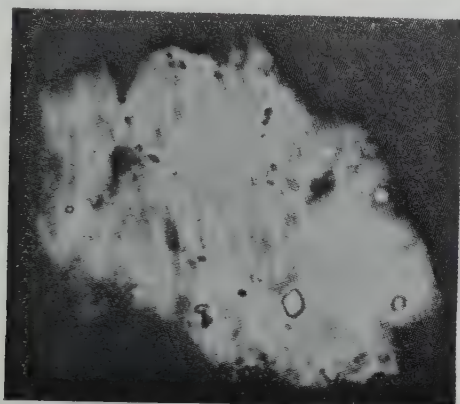


Abb. 12. Im Sediment weitergewachsenes Quarzkorn mit Einschlüssen von Dolomitrhomboedern. Aufgenommen mit + Nicols. Vergr. 800 fach.

Quarzen als Dolomite anzusehen. Daraus folgt, daß das authigene Quarzwachstum später einsetzte als die Dolomitisierung der Gesteine. Karbonateinschlüsse, die keine Rhomboederform zeigen, fanden sich nicht.

Opalsubstanz wurde nicht beobachtet.

b) Orthoklas. Der Orthoklas zeigt überwiegend gute Flächenbegrenzung, selten deutliche Kantenverrundung. Die Formen werden von (010), (001) und (110) begrenzt und sind oft nach der a-Achse gestreckt. Die schon beim Quarz beschriebenen Dolomiteinschlüsse und das Auftreten von rhomboederförmigen Hohlformen auf der Oberfläche der Körner wurden beim Orthoklas noch häufiger beobachtet. Auch waren hier die Einschlüsse nicht nur auf die Randzonen der Kristalle beschränkt.

Diese Merkmale deuten auf eine authigene Neubildung der Kalifeldspäte hin. Das konnte auch durch die optische Untersuchung bestätigt werden, die annähernd die gleichen Daten lieferte, die F ü c h t b a u e r als Kriterium für authigenen Kalifeldspat angibt. Als Durchschnittswert aus 40 Bestimmungen ergibt sich ein Achsenwinkel von  $2V = 42 \pm 2^\circ$ . Die größten Abweichungen von diesem Wert betragen  $-6$  und  $+5^\circ$ . Die Auslöschungsschiefe auf (010) gegen die Spur von (001) erreicht 5 bis  $8^\circ$ .

Für die authigene Entstehung der Orthoklase spricht auch das Fehlen von perthitischen Strukturen und der frische Zustand des Kalifeldspates. Zwillinge wurden ebenfalls nicht beobachtet.

Rein detritischer Orthoklas scheint in den untersuchten Proben zu fehlen.

c) **Plagioklas.** Die Plagioklase sind meist von (001), (010) und (110) begrenzt. Einschlüsse von Dolomit und Hohlformen von Rhomboedern auf der Oberfläche sowie das Fehlen von Zwillingen und Zersetzungserscheinungen sind neben der schlechten Kantenrundung auch hier sichere Anzeichen für authigene Entstehung. Die niedrige Lichtbrechung (es wurden maximal 1,540 gemessen), der Achsenwinkel von annähernd  $90^\circ$  und die Auslöschungsschiefe von 15 bis  $20^\circ$  auf (010) gegen die Spur von (001) und 2 bis  $5^\circ$  auf (001) gegen die Spur von (010) sprechen für Albit bis Albitoligoklas.

d) **Glimmer.** Die Untersuchung der Glimmer stößt auf die Schwierigkeit, daß der größte Teil derselben in Fraktionen vorkommt, die mikroskopisch nicht mehr sicher zu analysieren sind. Die Beschreibung bezieht sich auf die wenigen Exemplare, die einen größeren Durchmesser als  $20\ \mu$  haben.

Die einzelnen Blättchen sind stark zerlappt und zeigen kaum noch scharfe Ecken. Die Farbe der Biotite schwankt zwischen dunkelbraun, braungrün und hellgraugrün. An sehr dünnen Blättchen ist deshalb eine Unterscheidung der Glimmer günstigenfalls durch das Auftreten von bräunlichen Zersetzungsprodukten in den Biotiten möglich.

Da die farblosen Glimmer am häufigsten sind, liefert nur die konoskopische Untersuchung ein sicheres Unterscheidungsmerkmal. Die Biotite haben im Durchschnitt einen Achsenwinkel von  $2V = 0$  bis  $20^\circ$ , wobei die größeren Winkel häufiger anzutreffen sind. An den Muskovititen wurden Achsenwinkel von  $2V = 40$  bis  $45^\circ$  gemessen. Die Verteilung der Glimmer in den einzelnen Proben wurde durch Auszählen von je 200 Exemplaren der Fraktion 20 bis  $63,2\ \mu \ominus$  bestimmt (Tab. 14).

Tabelle 14

	Kugelmergel	Gelb. Grenzkalk	Basiskalk	Wellenkalk
Biotit . . . . .	46%	58%	60%	55%
Muskovit . . . . .	54%	42%	40%	45%

Der Brechungsindex der Biotite liegt zwischen 1,580 und 1,590, beim Muskovit schwanken die Werte zwischen 1,590 und 1,597. Die Biotite sind demnach stärker zersetzt als die Muskovite.

e) **Eisenhydroxyd.** Das Brauneisen ist vor allem in den feinsten Korngrößenklassen angereichert. Seine authigene Bildung dürfte sicher sein, zumal sich im Auflicht, besonders im Gelben Grenzkalk, Pseudomorphosen von Brauneisen nach Magnetitoktaedern beobachten ließen. Neben der Verwitterung des Magnetits entstand es auch als Zersetzungsprodukt des Biotits. Im Basiskalk bildete sich Eisenhydroxyd in Verbindung mit der Auflösung des ankeritischen Dolomites.



## F. Vergleich der Ergebnisse der chemischen Analysen und der mineralogischen Untersuchung

Aus den Ergebnissen der mineralogischen Untersuchung wurde der Gesamtmineralbestand der Gesteine errechnet (Tab. 15).

Tabelle 15  
Gesamtmineralbestand in Gewichtsprozenten

	Kugelmergel	Gelber Grenzkalk	Basiskalk	Wellenkalk
Kalkspat . . . . .	13,00	22,00	82,00	95,00
Dolomit . . . . .	25,00	62,00	—	—
Ankeritischer Dolomit	—	—	12,00	—
Orthoklas . . . . .	0,47	1,44	0,45	0,13
Plagioklas . . . . .	0,63	0,80	0,17	0,09
Quarz . . . . .	36,98	3,94	1,14	0,68
Muskovit . . . . .	4,61	0,86	0,40	0,47
Biotit . . . . .	3,93	1,19	0,60	0,58
Illit . . . . .	14,26	6,56	2,34	2,84
Brauneisen . . . . .	1,12	1,21	0,90	0,21

Zur chemischen Aufrechnung dieser Werte wurde für den ankeritischen Dolomit des Basiskalkes die Formel  $\text{Ca}(\text{Mg}_{85}\text{Fe}_{15})(\text{CO}_3)_2$  verwendet. Nach dem Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung muß man für den Plagioklas die Zusammensetzung eines Albitoligoklases ( $\text{Ab}_{90}\text{An}_{10}$ ) annehmen.

Rechnet man für Muskovit und Biotit mit den aus den Grundformeln abgeleiteten Werten [nach Philippsborn (23)], erhält man in allen Proben mehr Alkalien und weniger Wasser, als die chemische Analyse ergibt. Die schon bei der mikroskopischen Untersuchung beobachtete Erscheinung, daß die Glimmer in den gröberen Fraktionen stark zersetzt sind, wird also durch die chemische Analyse bestätigt. Da die wenigen, relativ unzersetzten Glimmer nur in den gröberen Korngrößenklassen auftreten, die selbst nur geringen Anteil an der Zusammensetzung des Rückstandes haben, wurden zur Aufrechnung des Mineralbestandes die mengenmäßig zurücktretenden, mehr oder weniger stark zersetzten Glimmer der gröberen Fraktionen zugunsten der Illite vernachlässigt.

Für die Illite wurden die von Maegdefrau und Hofmann (21) bestimmten Werte verwendet.

Aus Tabelle 16 ist zu ersehen, daß unter dieser Annahme die aus dem Mineralbestand errechneten Werte gut mit denen der chemischen Analyse übereinstimmen. Damit ist sicher, daß die Glimmer in den mittleren Fraktionen noch stärker zersetzt sind als die mikroskopisch untersuchten der gröberen Fraktionen. Sie gleichen in ihrem Stoffbestand außerordentlich den Illiten, die im Gegensatz zum frischen Glimmer mehr Wasser und weniger Alkalien haben.

Tabelle 16  
Vergleich von mineralogischem und chemischem Befund

Probe Zusammensetzung	Kugelmergel		Gelber Grenzkalk		Basiskalk		Wellenkalk	
	errechnete Werte	chemische Analyse	errechnete Werte	chemische Analyse	errechnete Werte	chemische Analyse	errechnete Werte	chemische Analyse
SiO <sub>2</sub> . . . . .	49,59	48,57 i. Sp.	9,83	10,17 i. Sp.	3,29	2,99 i. Sp.	2,86	3,01 i. Sp.
TiO <sub>2</sub> . . . . .	—	6,49	2,66	2,48	—	1,17	—	0,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,12	2,14	1,36	1,63	0,99	1,88	1,06	0,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,79	n. b.	0,12	n. b.	0,94	n. b.	0,32	n. b.
FeO . . . . .	0,18	—	—	—	0,76	0,13	0,03	—
MnO . . . . .	—	6,23	13,69	13,38	—	2,07	—	0,12
MgO . . . . .	6,05	15,53	31,27	31,02	2,25	49,06	0,10	53,71
CaO . . . . .	15,02	1,91	0,85	0,81	49,39	0,26	53,23	0,31
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,61	0,18	0,11	0,07	0,31	0,02	0,28	0,04
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,14	i. Sp.	—	i. Sp.	0,03	—	0,02	i. Sp.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	—	17,39	39,36	39,50	—	41,98	—	41,36
CO <sub>2</sub> . . . . .	17,64	1,79	0,75	0,83	41,72	0,35	41,79	0,32
H <sub>2</sub> O+ . . . . .	1,86	—	—	—	0,32	—	0,31	—

Zu Beginn dieser Abhandlung wurde auf die Abhängigkeit der Dichtewerte vom  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Gesteine hingewiesen. Der überwiegende Anteil von Mineralien aus der Gruppe der Schichtsilikate am nicht-karbonatischen Rückstand, die selbst im zersetzten Zustand noch höhere Dichtewerte als die Karbonate aufweisen, erklärt diese Abhängigkeit. Die Dichte der Illite aus dem Kugelmergel konnte mit 2,80, der aus dem Muschelkalk mit 2,81 bestimmt werden.

### G. Klassifizierung von Karbonatgesteinen

Zur Charakterisierung von Eruptivgesteinen, zur Erkennung von Zusammenhängen und Verwandtschaften sowie zur Einteilung in bestimmte Gesteinstypen ist meist ihre chemische Zusammensetzung verwendet worden.

Bei den Sedimenten ist das nicht in diesem Maße geschehen. Das mag an der sehr unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Sedimente liegen.

Zum Vergleich von sedimentären und eruptiven Gesteinen hat Becke (1) vorgeschlagen, die chemische Zusammensetzung beider in dem Osannschen Konzentrationsdreieck darzustellen und dazu die Metallatomprozente der Komponenten zu verwenden. Diese Darstellungsmethode ist für den beabsichtigten Zweck, aus dem Chemismus von Metamorphiten die Frage der Entstehung aus Eruptivgesteinen oder Sedimenten zu entscheiden, sehr praktisch und für die Klassifizierung einiger Sedimentarten erfolgversprechend.

Für die Einteilung der Karbonatgesteine allerdings bestehen einige Bedenken. Die beigemengten nichtkarbonatischen Minerale erscheinen in allen drei der von Becke vorgeschlagenen Gruppen. Die genetisch völlig anderen Karbonate würden ebenfalls in zwei Gruppen auftreten und mit den Komponenten des nichtkarbonatischen Rückstandes vereinigt, wobei das Erscheinen des Magnesiums, das vor allem in Dolomit gebunden ist, in der Gruppe der „unlöslichen Stoffe“ widersinnig wäre. Die graphische Darstellung der chemischen Zusammensetzung ist deshalb für Karbonatgesteine auf diese Art und Weise unpraktisch.

Einen anderen Vorschlag unterbreitet Schmitt (29). Er besetzt die Dreieckspunkte folgendermaßen. Die erste Ecke wird vom „Tonfaktor“ eingenommen. Er rechnet das Gesamtaluminium der Analyse in Kaolinit um und bemerkt dazu, daß das im Muschelkalk in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Die Untersuchungen verschiedener Autoren haben inzwischen zu dem auch von Jasmund (14) angeführten Ergebnis geführt, daß als häufigstes Tonmineral in Karbonatgesteinen von sehr verschiedenem Alter Illit auftritt.

Maegdefrau und Hofmann (21), Füchtbauer (7), Valetton (34) und Lippmann (19) haben das speziell für die Gesteine des Röts und Muschelkalkes in Deutschland bewiesen, und

auch die röntgenographische Untersuchung der bearbeiteten Gesteine konnte das Vorherrschen von Illit bei den Nichtkarbonaten nachweisen.

Die zweite Ecke wird von den Karbonaten eingenommen. In der letzten steht das Verhältnis des Gesamteisens der Analyse zum zweiwertigen Eisen. Dieses Verhältnis ist für die Karbonatgesteine uncharakteristisch und wird durch sekundäres Eisenhydroxyd zu sehr beeinflusst.

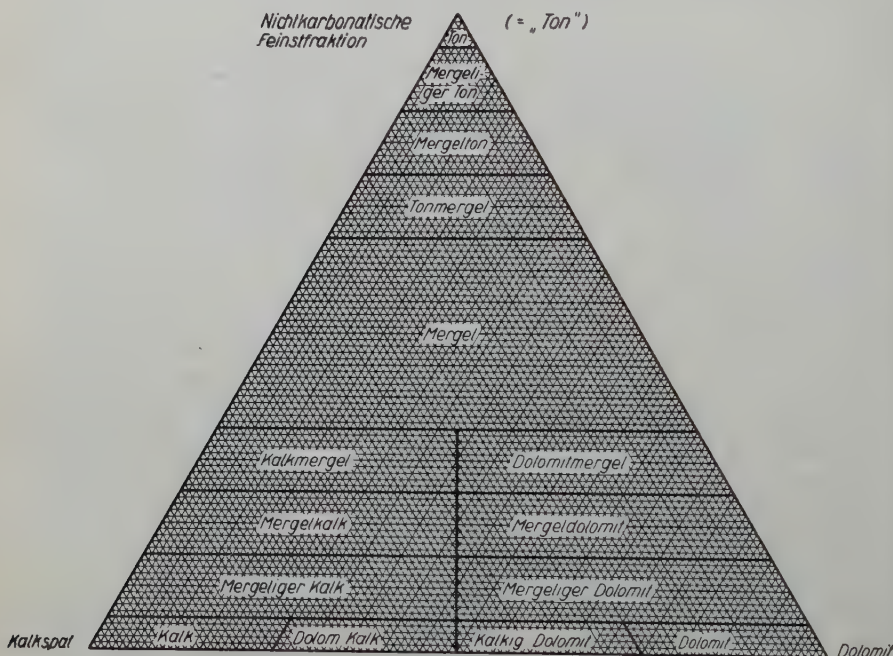


Abb. 13. Konzentrationsdreieck mit vorgeschlagener Klassifizierung von Karbonatgesteinen.

Diese Darstellung ist deshalb ebenfalls nicht für die Klassifizierung von Karbonatgesteinen geeignet, zumal die Ecken unterschiedlich von chemischen und mineralogischen Komponenten besetzt sind.

Um die Unzulänglichkeiten der beiden vorgenannten Methoden zu vermeiden, kann man folgende Darstellung der Karbonatgesteine verwenden. Man benutzt die chemische Zusammensetzung der Gesteine nur zur Kontrolle des durch die mikroskopische Untersuchung ermittelten qualitativen und quantitativen Mineralbestandes. Diese mineralogischen Daten stellt man graphisch dar, und zwar gewichtsprozentmäßig.

Das O s a n n s c h e Konzentrationsdreieck wird mit folgenden Komponenten besetzt. Die erste Ecke enthält den Kalkspat, die zweite den Dolomit. Die dritte Ecke wird von der Gruppe der nichtkarbonatischen



Minerale eingenommen. Diese mineralischen Komponenten sind sehr leicht und schnell von jedem Karbonatgestein zu ermitteln.

Ebenso spricht für die Auswahl dieser Komponenten auch deren verschiedene Genese.

Die nichtkarbonatischen Minerale sind vorwiegend detritischer Herkunft.

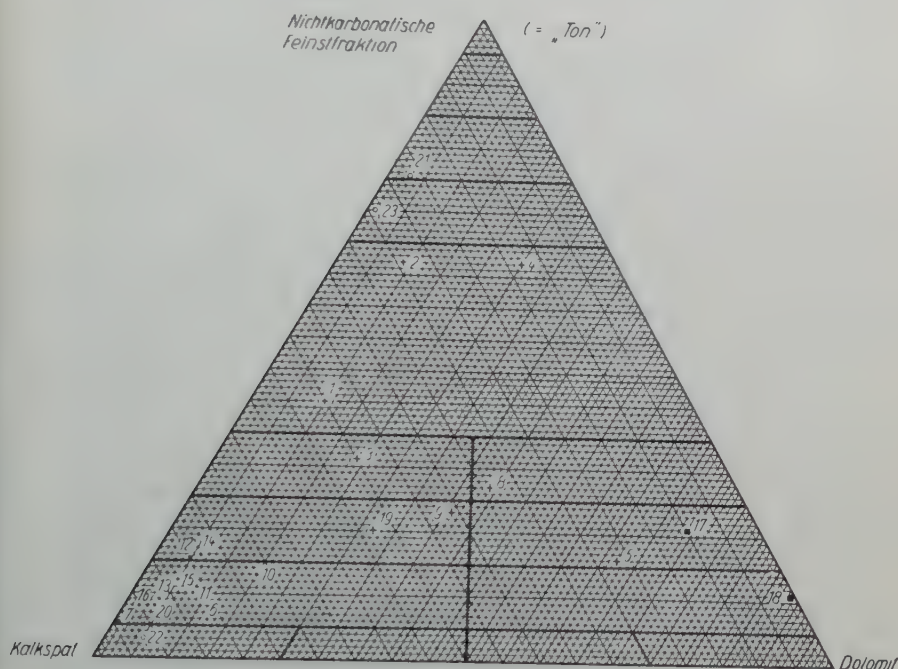


Abb. 14. Darstellung von 23 Gesteinsanalysen des Röts und Muschelkalkes.  
 + = Gesteine des Röts, ● = Gesteine des Wellenkalkes, ■ = Gesteine des  
 Mittleren Muschelkalkes, ○ = Gesteine des Oberen Muschelkalkes.

Der Kalkspat ist vorwiegend marin-biochemisch entstanden, während der Dolomit der meisten Karbonatgesteine erst innerhalb des Sedimentes sekundär gebildet wurde, wenn auch in einem sehr frühen Stadium der Diagenese.

In Abb. 13 ist auf diese Art und Weise eine Klassifizierung und Benennung der sedimentären Karbonatgesteine durchgeführt worden. Ein weiterer Vorteil dieser Darstellung liegt in der Möglichkeit der Parallelisierung dieser Gesteinstypen mit dem von Correns (5) angegebenen Normschema ihrer technischen Verwendbarkeit. In dieses Dreieck wurden 23 Gesteine aus den verschiedensten Horizonten des Röts und Muschelkalkes eingetragen (Abb. 14). Man erkennt deutlich folgende Gruppierungen. Die Gesteine des Röts umfassen Mergel, Kalk-

mergel, Dolomitmergel, Mergelkalk und Mergeldolomit, wobei die beiden letzteren nur in unmittelbarer Nähe der Röt-Muschelkalkgrenze auftreten.

Verzeichnis  
der zur graphischen Darstellung verwendeten Analysen

Analysen- Nummer	Stratigr. Stellung	Bezeichnung des analysierten Gesteins
1	so <sub>3</sub>	Probe 7/8 aus der Tongrube des Zementwerkes Steudnitz, unter Verwendung der Werte von Böttcher (Silikattechnik 1952)
2	so <sub>3</sub>	Probe 9/10, wie 1
3	so <sub>3</sub>	Probe 14, wie 1
4	so <sub>3</sub>	Kugelmargel (vgl. Tab. 3 dieser Arbeit)
5	so <sub>3</sub>	Gelber Grenzkalk (vgl. Tab. 3 dieser Arbeit)
6	mu <sub>1</sub>	Basiskalk (vgl. Tab. 3 dieser Arbeit)
7	mu <sub>1</sub>	Wellenkalk (vgl. Tab. 3 dieser Arbeit)
8	so <sub>3</sub>	Ockermargel vom Hirschberg bei Böttgheim nach Schmitt (29)
9	so <sub>3</sub>	Gelber Grenzkalk, wie 8
10	mu <sub>1</sub>	Plattiger Margel, wie 8
11	mu <sub>1</sub>	Konglomeratbank (Oolithbank in Thüringen), wie 8
12	mu <sub>1</sub>	Wulstkalk, wie 8
13		Obere Terebratelbank, wie 8
14	mu <sub>2</sub>	Welliger Margel, wie 8
15	mu <sub>2</sub>	Flaserkalk, wie 8
16	x <sub>2</sub>	Mittlere Schaumkalkbank, wie 8
17	mm	Orbicularismargel, wie 8
18	mm	Dolomit, wie 8
19	so <sub>3</sub>	Gelber Grenzkalk vom Kalbenstein, nach Schmitt (29)
20	mu <sub>1</sub>	Wellenkalk von Plesse nach Fuchtbauer (7)
21	mo <sub>2</sub>	Tonmargel vom Hainberg, wie 20
22	mo <sub>2</sub>	Fossilkalk, wie 21
23	mo <sub>2</sub>	Sandmargel, wie 21

Im Unteren Muschelkalk oder Wellenkalk finden wir nur Kalke und mergelige Kalke, echte Kalkmergel oder Mergel fehlen. Der Dolomitgehalt ist sehr niedrig. Im Mittleren Muschelkalk verlagert sich der Schwerpunkt nach der dolomitischen Seite. Die Zufuhr von detritischem Material verändert sich gegenüber dem Wellenkalk nur unerheblich. Erst im Oberen Muschelkalk verstärkt sich der Festlandseinfluß wahrnehmbar; es kommt zur Bildung von Tonmargel mit vereinzelt zwischenlagerten Kalkbänken vom Wellenkalktyp.

Wir sehen also, daß an dem Beispiel des Muschelkalkes durch diese Darstellungsmethode die Genese von verschiedenen Karbonatgesteinen zufriedenstellend erläutert werden kann und bestimmte stratigraphische Einteilungsprinzipien durch den Mineralbestand bestätigt werden.

Auf die Röt-Muschelkalkgrenze angewendet, finden wir eine gute Übereinstimmung der Gesteinsklassifizierung mit der von Müller (22) vorgeschlagenen Festlegung der Wellenkalkbasis und der Zurechnung des Gelben Grenzkalkes in Mitteldeutschland zum Röt.

Vielleicht kann man auch durch die graphische Darstellung von Karbonatgesteinen aus anderen Formationen nach dieser Methode zu brauchbaren stratigraphischen und genetischen Ergebnissen gelangen.

## H. Deutung der Untersuchungsergebnisse

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse beweisen, daß der primäre Mineralbestand durch diagenetische Prozesse wesentlich verändert wurde. Zur Beurteilung der Verhältnisse während der Sedimentation müssen deshalb vor allem die Ergebnisse der Schwermineralanalyse herangezogen werden. Die Ergebnisse der Korngrößenuntersuchung können ebenfalls zur Abschätzung der Transportkräfte dienen, die das detritische Material brachten, nur muß man an den gröberen Fraktionen der drei Kalkproben eine Korrektur anbringen, da diese zu einem Teil aus authigen gebildeten Feldspäten bestehen.

Die Karbonate sind auch weitgehend diagenetisch verändert und geben uns nur so weit einen Hinweis, daß sich mit steigendem Karbonatgehalt der Proben vom Liegenden zum Hangenden jeweils auch der Anteil der feinsten Fraktion des nichtkarbonatischen Anteils erhöht. Damit verbunden ist das Auftreten der Schwerminerale in feineren Korngrößenklassen und das fast völlige Fehlen von detritischem Material in der größten Fraktion.

Diese Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, daß das Ansteigen des Karbonatgehaltes in den Sedimenten beim Übergang vom Röt zum Muschelkalk im östlichen Thüringen im wesentlichen nicht durch Veränderung der physikalisch-chemischen und biogenen Verhältnisse im Muschelkalkmeer und damit durch erhöhte Kalkabscheidung bedingt ist, sondern als Ursache die Transgression des Meeres nach Osten, verbunden mit einer Verringerung der Zufuhr von detritischem Material, anzusehen ist.

Das Zurückweichen der Küste zu Beginn des Wellenkalkes ist eine für den Geologen schon lange feststehende Tatsache, die allerdings für den Ostrand des Muschelkalkmeeres im thüringisch-sächsischen Raum nicht durch fazielle Untersuchungen bewiesen werden konnte, weil die Triassedimente in diesem Gebiet weitgehend abgetragen sind. Die sedimentpetrographischen Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß mit diesen Methoden auch an den relativ küstenfernen Sedimenten der Beweis für das Zurückweichen der Küste erbracht werden kann.

Die Verarmung der Schwermineralvergesellschaftung ist nicht auf den Wechsel des Einzugsgebietes zurückzuführen. Sie bestätigt nur das

Nachlassen der Transportkräfte und damit das aus der Änderung der Korngrößenverteilung abgeleitete Zurückweichen der Küste nach Osten.

Als Einzugsgebiet kommt nach dem Befund der Schwermineralanalyse nur das Granulitgebirge und das NW-sächsische Porphyrgbiet in Frage, wobei die Möglichkeit besteht, daß ein Teil der Minerale bereits schon während des Unteren Buntsandsteins in klastische Sedimente gelangte und an der Röt-Muschelkalkgrenze vom transgredierenden Meer nochmals aufbereitet und becken einwärts transportiert wurde.

Die Leichtmineralzufuhr bestand aus Quarz, mehr oder weniger stark abgebauten Glimmer und einem sehr geringen Anteil an Feldspat. Die Glimmer der groben Fraktionen sind im Kugelmergel sehr viel stärker zersetzt als in den drei hangenden Kalken. Vielleicht wurde im Röt noch sehr stark verwittertes Material aus dem erneut aufbereiteten, klastischen Unteren Buntsandstein eingeführt, während das transgredierende Meer zu Beginn des Wellenkalkes frischeres Material erfaßte und transportierte. So wäre das allerdings recht seltene Auftreten von relativ unverwitterten Biotiten in der Wellenkalkprobe zu erklären.

Dieses Verhältnis der Leichtminerale finden wir heute nur noch im Kugelmergel. In den anderen Proben wurde durch authigene Feldspatneubildung das Quarz-Feldspatverhältnis in den gröberen Fraktionen zugunsten des letzteren verschoben. Dabei überwiegt die Neubildung von Orthoklas, der mengenmäßig fast das Doppelte der Plagioklasse erreicht. Auch am Quarz ist ein Weiterwachsen zu beobachten, das allerdings nie die Ausmaße der Feldspäte annimmt. Völlige Neubildungen von Quarzkörnern fehlen überhaupt.

Die zur Bildung der Feldspäte notwendigen Stoffe wurden wahrscheinlich bei der Zersetzung der Glimmer frei. Das Zurücktreten der Quarzneubildungen gegenüber den Feldspäten ist wohl so zu erklären, daß sich, solange genügend Aluminium und Alkalien zur Verfügung stehen, Feldspat bildet und erst bei  $\text{SiO}_2$ -Überschuß auch der Quarz weiterwächst.

Das Zurücktreten der Feldspatneubildungen im Kugelmergel ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Glimmer, die während des obersten Röt zugeführt wurden, zum großen Teil aus den klastischen Sedimenten des Buntsandsteins stammen und schon stark abgebaut als Illite in die Gesteine gelangten. Da diese Illite nach J a s m u n d (14) ein relativ stabiles Stadium des Glimmerabbaues bilden, wurden während der Diagenese kaum noch Alkalien und Aluminium frei.

Da auch F ü c h t b a u e r die geringe Größe der authigenen Feldspäte im Liegenden des Gelben Grenzkalkes, dessen gröbste Fraktionen bis zu 50% aus neugebildetem Orthoklas bestehen, erwähnt, könnte man auch daran, denken, daß die bei der Diagenese auftretenden Lösungen im Wellenkalk nach dem Liegenden wandern, sich auf der Kalk-Mergel-Grenze stauen, in den darüberliegenden basalen Kalken zu besonders



intensiven Neubildungen führen und so den krassen Gegensatz zwischen Kugelmergel und Gelbem Grenzkalk verursachen.

Das ist um so wahrscheinlicher, als dieselbe Tendenz auch bei den Karbonaten zu beobachten ist, wenn sie auch nicht zu so starken Unterschieden führt. Da die Dolomitisierung der Gesteine in einem früheren Stadium der Diagenese stattfand, was durch Einschlüsse von Dolomitrhomboedern in den authigenen Leichtmineralen sowie das Auftreten von rhomboedrisch begrenzten Hohlformen auf deren Oberfläche bewiesen wird, ist wahrscheinlich, daß zu dieser Zeit noch kein so starker Stau von Lösungen im Hangenden des Mergels möglich war. Die Zunahme der Größe der Dolomitrhomboeder sowie der Kalkspatkörner vom Liegenden zum Hangenden weist jedoch deutlich auf eine verschieden starke Einwirkung diagenetischer Prozesse hin. Der Dolomitanteil an den Karbonaten ist im Gelben Grenzkalk auch bedeutend höher als im Kugelmergel. Leider ist im Basiskalk der größte Teil des Dolomits schon wieder aufgelöst, so daß man keinen Vergleich mit den liegenden Gesteinen durchführen kann.

Interessant ist, daß auch bei den Grundwasserbewegungen und den damit verbundenen Verwitterungsprozessen diese Gesteinsgrenze als Stauhorizont wieder deutlich in Erscheinung tritt, was durch das Auftreten einer großen Anzahl von Schichtquellen an der Röt-Muschelkalkgrenze bewiesen wird.

Es scheint demnach, als ob diese Grenze während der Diagenese immer mehr den Charakter eines Stauhorizontes angenommen und dadurch selbst wieder mehr und mehr zur unterschiedlichen Ausbildung der Gesteine beigetragen hat.

## I. Zusammenfassung

Von den 15 Proben aus den Myophorienschichten der Tongrube des Zementwerkes Steudnitz nördlich Jena wurden die physikalischen Daten (Dichte, Raumgewicht, Porosität) und der  $\text{CO}_2$ -Gehalt bestimmt. Die Porosität der Gesteine erhöht sich vom Liegenden zum Hangenden langsam aber stetig und weist an der Röt-Muschelkalkgrenze die größten Schwankungen auf. Mit steigendem Karbonatgehalt der Gesteine nimmt die Dichte ab. Der überwiegende Anteil von Mineralen aus der Gruppe der Schichtsilikate am nichtkarbonatischen Rückstand erklärt diese Abhängigkeit.

Die gewonnenen Ergebnisse führten zur Auswahl von vier Proben aus dem Liegenden (Kugelmergel, Gelber Grenzkalk) und Hangenden (Basiskalk, Wellenkalk) der Röt-Muschelkalkgrenze zur chemischen Analyse und der Untersuchung der qualitativen und quantitativen mineralischen Zusammensetzung.

Die Untersuchung der Karbonate ergab, daß außer Kalkspat auch Dolomit wesentlich am Aufbau der Gesteine beteiligt ist. Die Dolomiti-

sierung hat im ersten Stadium der Diagenese stattgefunden. Die merkwürdigen Absonderungsformen des Kugelmergels werden durch eine Einregelung der Karbonate verursacht, die schon vor der Dolomitisierung des Gesteins vorhanden gewesen sein muß. Im Basiskalk sind die ankeritischen Dolomite teilweise ausgelaugt und hinterließen Hohlräume, die meist noch die Form von Rhomboedern zeigen. Das für die Bildung des ankeritischen Dolomites notwendige Eisen war bei der Auflösung des Magnetits frei geworden.

Die Menge der Schwerminerale ist in den untersuchten Proben verschwindend gering. Der auf das Gesamtgestein bezogene Schwermineralgehalt nimmt nach dem Wellenkalk hin ab, ihr prozentmäßiger Anteil am nichtkarbonatischen Rückstand jedoch bleibt in allen Proben größenordnungsmäßig gleich. Die Zusammensetzung ist sehr einförmig. Es herrschen Zirkon und Granat mit einem geringen Anteil an Rutil und Turmalin. Der Zirkon tritt in zwei Erscheinungsformen, einem langprismatischen und einem elliptisch-kugeligen Typ, auf. Der Granat zeigt Ätzgrübchen, die schon vor dem Transport erworben wurden. Der Turmalin liegt meist in Bruchstücken vor. Die in der gröberen Fraktion auftretenden Schwerminerale Granat, Rutil, Turmalin und langprismatischer Zirkon nehmen zum Wellenkalk hin ab, was auf Verminderung der Transportkraft zurückzuführen ist. Das Verhältnis Granat : Rutil : Turmalin bleibt vom Liegenden zum Hangenden annähernd konstant 50 : 10 : 1. Als Einzugsgebiet wird das Granulitgebirge und das NW-sächsische Porphyrgbiet mit dem vorgelagerten klastischen Unteren Buntsandstein angenommen.

Die Ergebnisse der Korngrößenuntersuchung der nichtkarbonatischen Leichtminerale bestätigen die Aussagen der Schwermineralanalyse. Das Ansteigen des Anteils der feinsten Korngrößen bei erhöhtem Kalkgehalt der Proben beweist, daß der höhere Karbonatgehalt durch verminderte Zufuhr von detritischem Material infolge der Transgression des Meeres nach Osten und damit nachlassender Transportkraft und nicht durch verstärkte Kalkabscheidung hervorgerufen wird.

Der Anteil des nichtkarbonatischen Rückstandes am Gesamtgestein bleibt, wie ein Vergleich mit den von F ü c h t b a u e r gefundenen Werten für den Muschelkalk bei Göttingen zeigt, auf große Entfernung hin gleich. Die für den Wellenkalk typische Korngrößenverteilung tritt schon unmittelbar an dessen Basis auf. Sie wird vom Liegenden her durch eine ständige Zunahme der feinsten Korngrößen erreicht.

Die Fraktionen  $> 2 \mu \ominus$  setzen sich vorwiegend aus Quarz und verschieden stark abgebauten Glimmern zusammen. Der primäre Feldspatanteil war gering.

Der hohe Feldspatgehalt der Kalke ist durch Neubildungen entstanden. Es überwiegt dabei der Orthoklas, bei dem die für authigenen Kalifeldspat geforderte Optik bestätigt werden konnte. Völlige Neubil-

dungen von Quarz fehlen, Umwachsungen von detritischen Quarzkörnern durch neugebildeten Quarz sind häufig. Die Neubildung von Feldspat begann nach der Dolomitisierung. Die Umwachsung von Quarz dürfte im letzten Stadium der Diagenese stattgefunden haben.

Die röntgenographische Untersuchung der feinsten Fraktion  $< 2 \mu \ominus$  ergab Illit als Hauptbestandteil. Andere Tonminerale fehlen.

Der Vergleich von mineralogischem und chemischem Befund bestätigt den Wasserüberschuß und die Alkaliarmut der Glimmer, die nach den optischen Daten zu erwarten waren. Die bei diesem Abbau freierwerdenden Alkali-,  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mengen ermöglichten die Neubildung von Feldspat und das Weiterwachsen der Quarze.

Das besonders in den feinen Fraktionen angereicherte Brauneisen bedingt die sehr gleichmäßige Braunfärbung der Gesteine. Im Gelben Grenzkalk entstand ersteres durch die Zersetzung des Magnetits. Im Basiskalk wurde das Brauneisen bei der Auflösung des ankeritischen Dolomits frei und häuft sich am Rande von rhomboedrisch begrenzten Hohlräumen. Die graugrüne Farbe des Kugelmergels wird durch die am Rückstand wesentlich beteiligte feinste Fraktion  $< 2 \mu \ominus$  hervorgerufen, die im Gestein sehr gleichmäßig verteilt ist und aus grüngelblichem Illit besteht.

Zur Klassifizierung von Karbonatgesteinen wird die graphische Darstellung im O s a n n s c h e n Konzentrationsdreieck vorgeschlagen. Die Eckpunkte sind mit „Ton“ (= Nichtkarbonatische Feinstfraktion), Kalkspat und Dolomit besetzt. Diese Darstellung ermöglicht eine klare Klassifizierung auch im Hinblick auf die Entstehung und Verwendung der Gesteine und gibt Auskunft über gewisse stratigraphische Zuordnungen, was am Beispiel von 23 Gesteinen des Röts und Muschelkalkes gezeigt wird.

Die Gesteine des Röts umfassen Mergel, Dolomitmergel und Kalkmergel, in unmittelbarer Nähe der Röt-Muschelkalkgrenze auch Mergelkalk und Mergeldolomit. Im Wellenkalk treten nur Kalke und mergelige Kalke auf. Der Dolomitgehalt ist gering.

## K. Literaturverzeichnis

1. Becke, P., Chemische Analysen von krystallinen Gesteinen der Zentralkette der Ostalpen. Denkschrift d. kais. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl., **75** (1. Halbbd.), S. 153. Wien 1913.
2. Brögger, W. C., und Bäckström, H., Die Mineralien der Granatgruppe. Z. Krist. u. Min. **18** (1891), S. 207.
3. Chrustschoff, K. v., Beitrag zur Kenntnis der Zirkone in Gesteinen. Min. Petr. Mitt. **7** (1886), S. 423.
4. Claus, G., Schwermineralien aus kristallinen Gesteinen des Gebietes zwischen Passau und Cham. N. Jb. Min., Geol. u. Pal. **71**, Beil.-Bd. (1936), Abt. A, S. 1.
5. Correns, C. W., Einführung in die Mineralogie. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949.

6. Correns, C. W., und Schott, W., Vergleichende Untersuchungen über Schlamm- und Aufbereitungsverfahren von Tonen. *Kolloid-Z.* **61** (1932), S. 68.
7. Füchtbauer, H., Die nichtkarbonatischen Bestandteile des Göttinger Muschelkalkes mit besonderer Berücksichtigung der Mineralneubildungen. *Heidelbg. Beitr. z. Min. u. Petr.* **2** (1950), S. 235.
8. Heide, F., und Singer, E., Zur Geochemie des Kupfers und Zinkes. *Naturwissenschaften* **37** (1950), S. 541.
9. —, und Christ, W., Zur Geochemie des Strontiums und Bariums. *Chemie d. Erde* **16** (1953), S. 327.
10. —, und Moenke, H., Zur Geochemie des Arsens. *Chemie d. Erde* **17** (1955), S. 181.
11. —, und Lertz, H., Zur Geochemie des Bleies. *Chemie d. Erde* **17** (1955), S. 217.
12. —, und Böhm, G., Zur Geochemie des Quecksilbers. *Chemie d. Erde* **19** (1957), S. 198.
13. —, und Thiele, A., Zur Geochemie des Bors. *Chemie d. Erde* **19** (1958), S. 329.
14. Jasmund, K., Die silikatischen Tonminerale. 2. Aufl. Weinheim/Bergstr. 1955.
15. Kalkowsky, E., Mikroskopischer Cölestin im Röt von Jena als geologische Erscheinung. *Z. dtsh. Gesellsch. Geol.* **73** (1921), S. 1.
16. Krech, K., Beitrag zur Kenntnis der oolithischen Gesteine des Muschelkalkes um Jena. Inaugural-Diss. Berlin 1909.
17. Lemberg, I., Zur mikroskopischen Untersuchung von Calcit, Dolomit, Predazit. *Z. dtsh. Gesellsch. Geol.* **40** (1888), S. 357.
18. Liebetrau, E., Beiträge zur Kenntnis des Unteren Muschelkalkes bei Jena. *Z. dtsh. Gesellsch. Geol.* **41** (1889), S. 717.
19. Lippmann, E., Die Tonminerale des Göttinger Röt. *Fortschr. Min.* **35** (1937), Heft 1, S. 28.
20. Luedecke, C., Untersuchungen über Gesteine und Böden der Muschelkalkformation in der Gegend von Göttingen. *Z. Naturwiss.* **65** (1892), S. 219.
21. Maegdefrau, E., und Hofmann, U., Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen. *Z. Krist., Min. u. Petr., Abt. A*, **98** (1938), S. 31.
22. Müller, H., Die Röt-Muschelkalkgrenze in Mitteldeutschland. Dipl.-Arbeit. Jena 1955.
23. Philipsborn, H. v., Tabellen zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsanalysen. Leipzig 1933.
24. Piller, H., Über den Schwermineralgehalt von anstehendem und verwittertem Brockengranit nördl. St. Andreasberg. *Heidelbg. Beitr. Min., Petr.* **2** (1951), S. 523.
25. Rinne, F., und Kulazsewski, L., Natürliche und künstliche Lösungskörper vom Granat. *Tscherm. Min., Petr., Mitt.* **38** (1925), S. 376.
26. Sauer, A., Granat als authigener Gemengteil im bunten Keuper. Bericht über die 33. Vers. d. Oberrhein. Geolog. Vereins in Donaueschingen am 19. 4. 1900.
27. Schmid, E. E., Der Muschelkalk des östlichen Thüringen. Jena 1876.
28. —, Das ostthüringische Röt. *Jb. Preuß. Geol. Landesanst.* **92** (1881).
29. Schmitt, Ph., Zur Petrogenese des fränkischen Wellenkalkes. *Chemie d. Erde* **9** (1934/35), S. 321.
30. Schumann, H., Optische Bestimmung der räumlichen Orientierung einachsiger Minerale ohne Drehtisch. *N. Jb. Min., Geol. u. Pal., Beil.-Bd.* **75** (1939), Abt. A, S. 110.
31. —, Beiträge zur Schwermineralanalytik. *Fortschr. Min.* **27** (1948), S. 79.



32. Thü r a c h, H., Über das Vorkommen mikroskopischer Zirkone und Titanminerale in den Gesteinen. Verhandl. d. Physikal.-Med. Ges. Würzburg (N. F.) **18** (1884).
33. Tr ö g e r, W. E., Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart 1952.
34. Va l e t o n, I., Beitrag zur Petrographie des mittleren Muschelkalkes Süddeutschlands. Heidelbg. Beitr. Min., Petr. **4** (1954), S. 207.
35. W u n d e r l i c h, H. G., Liefergebiete und Schüttungsrichtungen des mitteldeutschen Buntsandsteins nach Maßgabe der Schwermineralführung. N. Jb. Geol., Pal. (1957), S. 123.

Anschrift des Verfassers: Dr. H e i n z M ü l l e r, Inst. f. Mineralogie u. Geologie d. Techn. Hochschule Dresden A 27, Würzburger Str. 46.

# Messelit aus den Phosphatnestern im Granit bei Příbyslavice (Böhmen) und das Messelitproblem

Von **F. Čech** und **K. Paděra**, Prag

Mit 4 Abbildungen im Text

Im Jahre 1890 beschrieb W. M u t h m a n n ein neues Mineral, dem er nach dem Fundort Messel in Hessen die Benennung Messelit gab. Seine quantitative chemische Analyse entspricht der Formel  $(\text{Ca, Fe, Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  resp.  $\text{Ca}_2(\text{Fe, Mg})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Er kam als sternförmig zusammengehäufte bräunliche bis farblose Täfelchen des asymmetrischen Systems im bituminösen Schiefertone vor. Der Autor macht darauf aufmerksam, „daß Messelit in seiner Zusammensetzung dem von Brush und Dana beschriebenen Fairfieldit am nächsten steht“. Die optischen Konstanten des Messelit aus dieser Originallokalität führen z. B. N. H. Winchell und A. N. Winchell (1929 usw.), E. S. Larsen und H. Berman (1934) an. C. W. Wolfe (1940) führte die Revision dieses Minerals röntgenometrisch, optisch sowie mittels der neuen quantitativen chemischen Analyse durch. Die Ergebnisse seines Studiums zeigten, daß es sich bei dem Mineral in Wirklichkeit um Anapaît,  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , teilweise in Collinsit umgewandelt, handelt. Somit wurde Messelit als selbständiges Mineral diskreditiert. Im Jahre 1852 beschrieb G. N. W i e r t u s c h k o f f das Vorkommen des Messelit im Gebiet von Kustanai in Kasakstan (UdSSR). Auf Grund der chemischen Analyse führt er annähernd die Formel  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  an. Messelit bildet in diesem Gebiet Lagen in den kohlenhaltigen Sedimenten. Als Neomesselit  $(\text{Ca, Fe, Mn})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  beschrieb im Jahre 1955 C. F r o n d e l ein Mineral, welches durch seine chemische Zusammensetzung sehr dem Original-Messelit ähnelt; es ist isostrukturel mit Fairfieldit  $\text{Ca}_2(\text{Mn, Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und ist „disordered“ und dessen an Eisen reiches Analogon. Vorgefunden wurde es im Pegmatit in Palermo (North Groton, New Hampshire, USA) als hydrothermales Mineral. Beim Studium der primären und sekundären Phosphate, welche nestartige Gebilde im Granit bei Příbyslavice (SÖ von Čáslav, Ostböhmen) bilden, wurde ein Mineral identifiziert, welches mit seinen Eigenschaften mit dem von C. F r o n d e l beschriebenen Neomesselit identisch ist und das gleichfalls durch seine Genese eine merkliche Ähnlichkeit mit

dem Material aus Palermo ausweist. Im Verlauf dieser Arbeit an diesem Mineral aus Příbyslavice machte uns Prof. Dr. H. Strunz darauf aufmerksam (persönliche Mitteilung), daß er bei der röntgenographischen Untersuchung des Original-Messelit aus Messel feststellte, daß er mit Fairfieldit einwandfrei isotyp ist und daß C. W. Wolfe möglicherweise einen zufällig zersetzten und umgewandelten Messelit zur Verfügung hatte. In der dritten Ausgabe „Mineralogische Tabellen“ gebraucht H. Strunz (1957) die Benennung Messelit und streicht die Benennung Neomesselit.

Der Hinweis des Prof. Dr. H. Strunz sowie das Material, welches er uns sandte, waren uns ein Ansporn, uns mit Messelit aus Messel näher zu befassen. Unser weiteres Studiummaterial stammte aus den Sammlungen des Katheders für Mineralogie, Geochemie und Kristallographie der Karlsuniversität in Prag (Stufen Nr. 11 826 und 11 827). Das Problem des Messelit zeigte sich einigermaßen komplizierter. Die erzielten Ergebnisse sind im zweiten Teil dieser Arbeit angeführt. Aus Gründen, die ebenfalls dort angeführt sind, empfehlen wir, die Benennung Messelit der Benennung Neomesselit vorzuziehen. Gleichfalls standen uns Stufen des Messelit aus dem Gebiet von Kustanai aus Kasakstan zur Verfügung, welche uns Prof. Dr. G. N. Wiertuschko einsandte.

## 1. Messelit aus den Phosphatnestern im Granit bei Příbyslavice

Eine der wichtigen und bisher größten Veröffentlichung über Phosphate in Příbyslavice ist die Arbeit von J. Kratochvíl (1947). Da er meistens nur die optischen Eigenschaften der Phosphate (meistens aus dem Dünnschliffmaterial) studierte, sind seine Ergebnisse, wie der Autor selbst schreibt, nur annähernd; diese Phosphate erfordern also Revisionen durch die anderen weiteren Identifikationsmethoden, und zwar vor allem durch die röntgenometrische Methode. Der Autor macht darauf aufmerksam, daß sich „alle Mineralarten dicht durchwachsen, außer dem häufigen Triphylin haben sie kleine bis mikroskopische Ausmaße“. Außer Triphylin, Apatit und Vivianit führt er vor allem als wahrscheinlich weitere Phosphate an: Triplit, Dufrenit, Kakoxen, Xanthoxenit, Strengit und Purpurit. Vor ihm erwähnte R. Nováček (1931) von dieser Lokalität die Phosphate der Triphylin- und Triplit-Gruppe gemeinsam mit Vivianit und anderen näher nicht definierbaren Mineralen. Einige weitere literarische Hinweise über Minerale im Granit bei Příbyslavice sind im Werke von J. Kratochvíl (1937—1948) angeführt.

Messelit kommt in den Phosphatnestern in zwei Varietäten vor, die sich durch Paragenese der Begleitminerale und einigermaßen auch durch die Farbe voneinander unterscheiden. Messelit der ersten Varietät ist meistens rosa, sonst auch hellrosa bis weißlich-grau. Gemeinsam mit

Vivianit umgibt er oft mit verschieden starker Kruste die Aggregate der Triphylinkörner (Abb. 1) oder er bildet selbständige körnchenartige Gebilde, immer zwischen Triphylin und anderen Mineralen des Gesteins

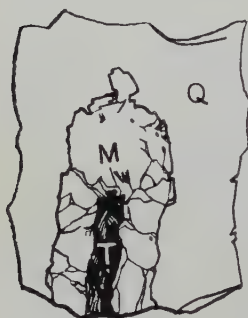


Abb. 1

(meistens Quarz) eingelagert. Andere Minerale, die mit ihm assoziieren, sind unzählig, von kleinerem Ausmaße und gegenseitig stark durchwachsen. Oft schließt Messelit Blättchen von Biotit, ähnlich wie Triphylin, ein. Die zweite Varietät von Messelit ist in der Regel hellrosa, weißlich-grau oder grünlich-weiß. Typisch ist für sie die Assoziation mit den Mineralen der Varulit-Hühnerkobelit-Hagendorffit-Alluaudit-Gruppe, weiterhin mit Rockbridgeit und mit einigen anderen, meistens bisher nicht festgestellten Phosphaten. Triphylin kommt in diesen Polymineral-Aggregaten nur noch in Form von Resten in deren Zentren vor.

Die beiden Messelit-Varietäten bilden körnige Aggregate, aus unregelmäßig angehäuften Blättchen zusammengesetzt, deren Umfang größer bei der zweiten Varietät ist. Das Mineral weist eine ziemlich vollkommene Spaltbarkeit in einer Richtung mit perlmutterartigem Glanz auf. Meßbare Kristalle wurden nicht gefunden.

Das Mineral ist zweiachsig positiv. Am Fedorow-Universaltisch hat Koll. Dr. F. Fediuk den Winkel der optischen Achsen  $2V = 30^\circ$  (bei Anwendung des roten Filters) gemessen. Die Blättchen des Minerals nach vollkommener Spaltbarkeit zeigen außer dem Gesichtsfeld des Mikroskops die spitze Bisektrix. Die im Na-Licht gemessenen Brechungsindexe der zweiten Varietät von Messelit sind in Tabelle 1 angeführt und mit den Werten verglichen, die bis jetzt in der Literatur für Messelit (sowie für „Neomesselit“) aus den erwähnten Lokalitäten angeführt sind.

Tabelle 1

	1	2	3	4	5
$\gamma$	$1,677 \pm 0,003$	1,676	1,663	1,680	$N'g = 1,674$
$\beta$	$1,659 \pm 0,003$	1,659	1,649	1,653	
$\alpha$	$1,654 \pm 0,003$	1,653	1,644	1,644	$N'p = 1,649$
+ 2 V	$30^\circ$	$25^\circ$ ( $20^\circ$ – $35^\circ$ )	klein	mittel	klein ( $5^\circ$ – $10^\circ$ )

1. Messelit: Příbyslavice; hellrosa;  $FeO = 14,15\%$ ,  $MnO = 7,17\%$ .
2. „Neomesselit“: Palermo, N. H.; grünlich-weiß, körnig;  $Ca : Fe : Mn : Mg = 12,3 : 8,6 : 1,6 : 1$ ; C. Frondel (1955).
3. „Neomesselit“: Palermo, N. H.; weiß, flach gefasert;  $Ca : Fe : Mn : Mg = 26 : 8,4 : 5,4 : 1$ ; C. Frondel (1955).



4. Messelit: Messel in Hessen; N. H. Winchell und A. N. Winchell (1929 usw.).
5. Messelit: Kustanai-Gebiet, Kasakstan/UdSSR; die Brechungsindexe im gewöhnlichen Licht festgestellt; G. N. Wiertuschko (1952).

Im Dünnschliff bildet Messelit ein Aggregat allotriomorpher Körner, welche ineinander zahnförmig eingreifen. Er hat keinen Pleochroismus; stellenweise wurde eine weißgraue Trübung beobachtet, die wahrscheinlich schon durch eine schwache Umwandlung verursacht wurde. Einige Körner sind polysynthetisch zwillingslamelliert. Gegenüber den Spalt-  
rissen löscht er schief mit  $24^\circ$  aus. An einigen Individuen wurde auch der Auslöschungswinkel  $29^\circ$  gemessen (vielleicht handelt es sich um einen Auslöschungswinkel, entgegengesetzt einer anderen Spaltungsrichtung).

Koll. Dipl.-Chem. L. Mráz stellte im Mineral (zweite Varietät) den Gehalt von FeO 14,15% und MnO 7,17% (Eisen wurde manganometrisch festgestellt, Mangan nach der Oxydation durch Rücktitration der Ferrosalze). Daraus geht die Einreihung des Minerals zum Chemismus des Messelit (Fe > Mn) hervor.

Ing. J. Litomiský im Institut für Erzforschung in Kutná Hora führte Spektralanalysen der beiden Varietäten von Messelit durch (Tab. 2).

Tabelle 2

	1. Varietät rosa	2. Varietät grünlich-weiß
$\geq 1\%$	Ca Fe Mn P	Ca Fe Mn P
$> 1\% - 0,1\%$	Mg Si	
$0,1\% - 0,01\%$	Al Na Sr Zn	Al Mg Si Zn
$< 0,01\%$	B Ba Cd Cu Mo Pb Sn Ti	Ag Cd Cu Sr Ti
?	Ag As	B

Die spektralmäßig in der ersten Kategorie ( $\geq 1\%$ ) festgestellten Elemente entsprechen vollständig dem Chemismus von Messelit.

Bei der Herstellung der röntgenometrischen Aufnahme des Messelit wurde die Eisenantikathode (ohne Filter) verwendet. Kammerdurchmesser 57,4 mm. Die Intensitäten wurden visuell in zehn Graden abgeschätzt.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Auswertung angeführt und der Vergleich mit den Angaben von C. Frondel für „Neomesselit“ aus der Lokalität Palermo (North Groton, New Hampshire, USA) durchgeführt. Aus der Aufnahme von C. Frondel sind die ersten zwei stärkeren Interferenzen mit  $d$  gleich  $9,00 \text{ \AA}$  ( $I = 5$ ) und  $7,01 \text{ \AA}$  ( $I = 3$ ) ausgelassen, die auf unserer Aufnahme im dunkleren Teil des Filmes liegen. Weiter wurden aus der Aufnahme von C. Frondel einige schwache Interferenzen mit den Intensitäten 1 oder 2 ausgelassen.

Tabelle 3  
Messelit: Příbyslavice  
Fe-Antikathode (ohne Filter)

Linien- Nummer	Messelit: Příbyslavice		„Neomesselit“: Palermo Fe/Mn	
	I	<i>d</i>	I	<i>d</i>
1	7	6,23 Å	10	6,34 Å
2	2	5,03	5	5,07
3—4	1	4,51	{ 4	4,57
5	1	3,72	{ 4	4,51
6	2	3,56	4	3,74
7	2	3,47	4	3,58
8	3	3,28	3	3,49
9	10	3,15	6	3,28
10	8	3,02	10	3,17
11			8	3,02
12	1	2,87	3	2,95
13	3	2,80	4	2,86
14	9	2,69	6	2,79
15—16	5	2,58	8	2,68
17—18	2	2,45	{ 4	2,62
19	3	2,36	{ 7	2,57
20—21	4	2,23	{ 3	2,48
22	2	2,19	{ 3	2,45
23	4	2,13	3	2,35
24	4	2,09	{ 1	2,25
25	1	2,03	{ 3	2,23
26	3	1,967	1	2,21
27	2	1,925	4	2,13
28	2	1,875	4	2,10
29	2	1,838	3	2,02
30	1	1,810	3	1,962
31	6	1,786	1	1,923
32	1	1,752	2	1,875
33	4	1,706	4	1,839
34	4	1,693	4	1,813
35	3	1,664	7	1,788
36	3	1,606		
37	2	1,560	6	1,708
38	1	1,511	6	1,689
39	4	1,460	4	1,656
40	3	1,419		
41	3	1,399		
42	1	1,358		
43	5	1,309		
		usw.		

Der charakteristische Komplex der Linien (die stärksten Interferenzen) des Messelit aus Příbyslavice ist: 6,23 Å (7) — 3,15 (10) — 3,02 (8) — 2,69 (9) — 1,786 (6).

Bis auf die erste Interferenz ist die Übereinstimmung der  $d$ -Werte bei den beiden Aufnahmen sehr gut. Die ziemlich große Unterschiedlichkeit in den Angaben der Intensitäten von Interferenzlinien ist der Verschiedenheit der Apparaturen bei der Anfertigung und Auswertung der röntgenometrischen Aufnahmen zuzuschreiben. Trotzdem sind unsere stärksten Interferenzen gleichzeitig auch die stärksten Linien des Messelit („Neomesselit“) von Palermo.

Messelit ist in Příbyslavice ein sekundäres Mineral. Er entstand hier wahrscheinlich durch die „Umarbeitung“ des Triphylin durch die späteren hydrothermalen Lösungen. Diese Verdrängung des Triphylin durch die Neubildungen der hydrothermalen Phase ist besonders gut dort merkbar, wo Messelit von einem feinkörnigen grünen Mineral aus der Varulit-Hühnerkobelit-Hagendorfit-Gruppe begleitet wird (nach den vorläufigen Ergebnissen des Studiums dieses Minerals ist es wahrscheinlich identisch mit Hühnerkobelit). Geochemisch bedeutete der Prozeß der Metasomatose von Triphylin durch Messelit die Wegfuhr von Lithium und gegenständig dazu die Zufuhr von Kalzium und die Hydratation.

Messelit ist ein unstabiles Mineral und unterliegt der Umwandlung. Produkte seiner Veränderung konnten vorläufig die Autoren wegen Mangel an entsprechendem und reinem Material nicht genau identifizieren. Die Umwandlung des Messelit beginnt immer durch dessen Trübung und den sukzessiven Verlust der Spaltbarkeit. Laufend verändert er sich in eine trüb-weißgraue Masse und diese dann weiter bis in eine pulverige, ebenfalls weißgraue Substanz. Ein anderes Produkt der Veränderung des Messelit ist auch eine grünliche Masse, die höchstwahrscheinlich ähnlich der Masse ist, welche K. K. L a n d e s (1925) bei der Veränderung von Fairfieldit aus den Pegmatiten in Central Maine (USA) beschreibt. Im dritten Falle entsteht sekundär aus Messelit eine karminbraune makroskopisch dichte Substanz. Beim Vorfinden einer genügenden Menge von Material wird es interessant sein, zu verfolgen, welche Mineralarten diese Produkte der Umwandlung darstellen.

Die Paragenese der Phosphate sowie der übrigen Minerale im Granit von Příbyslavice ist sehr verschieden. Eine größere Menge von Mineralen wurde bisher nicht festgestellt. Die Autoren werden bestrebt sein, in der nächsten Zeit die Beschreibung aller vorhandenen Phosphatminerale gemeinsam mit ihren gegenseitigen genetischen Beziehungen darzulegen.

## 2. Das Messelit-Problem

Die Feststellung von H. S t r u n z (1957), daß Messelit aus der Originallokalität Messel in Hessen mit „Neomesselit“ (C. F r o n d e l, 1955) identisch ist, und die interessanten Ergebnisse, zu welchen beim Studium des Materials aus der gleichen Lokalität vorher C. W. W o l f e (1940) gelangte, führten auch uns zum Studium der Stufen aus Messel, welche uns zur Verfügung standen. Wir stellten fest, daß es sich in dem

von uns geprüften Material wirklich um zwei Minerale handelt, gewöhnlich ein Kriställchen bildend; ein Mineral ist Messelit, das zweite Anapaït.

Einige bessere Kriställchen wurden goniometrisch gemessen. Deren Messung verursacht jedoch große Schwierigkeiten und man kann sagen, daß die Kristalle dazu sehr ungünstig sind. Alle an den Kristallen vorhandenen Flächen sind ungleich, rauh, gewölbt (besonders beide der größten Flächen) und bieten deshalb ungenaue und stark vermehrte

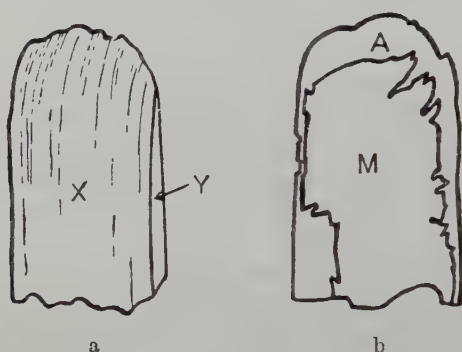


Abb. 2

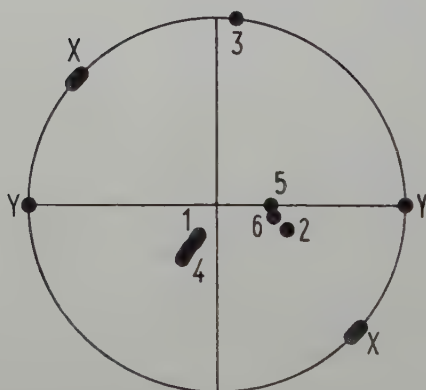


Abb. 3

Signale, oft ganze Anhäufungen von ihnen. Demzufolge schwanken die gemessenen Winkelwerte im Zwischenraum vieler Grade. Die Inhomogenität der Kristalle ist jedoch aus dem morphologischen Studium nicht merkbar.

Die Kristalle sind von tafelartigem Habitus und gegen das Ende verengern sie sich keilartig. Ihre Morphologie stellt die Zone zweier und zweier Gegenflächen (X, Y) vor. Der Winkel zwischen ihnen schwankt von  $41^\circ$  bis  $46^\circ$ , infolge der sehr schlechten Reflexionen der größeren



Flächenpaare. Abb. 2 a stellt den typischen Charakter der Kristalle vor. Außer diesen charakteristischen vier Flächen wurden an einigen Kriställchen weitere Flächen gefunden, ebenfalls von sehr schlechter Qualität und oft sehr ungenau begrenzt. Einige von ihnen entsprechen bestimmt den Spaltflächen (Flächen Nr. 4 und 6 in Tab. 4); die übrigen Flächen (Nr. 1, 2, 3 und 5) können sowohl Kristall- als auch Spaltflächen sein. Auf Abb. 3 sind alle vorgefundenen Flächen in die stereographische Projektion eingetragen. Die Flächen X und Y sind (auf Abb. 2 a auch eingezeichnet) als prismatische Zone eingetragen und die relativ gut reflektierenden Flächen Y in die Position der Form  $\{010\}$  gegeben. Nachfolgend sind auch ihre Winkelwerte angeführt.

Tabelle 4

	$\varphi$	$\varrho$	
Y	0° 00'	90° 00'	
X	41° bis 46°	90° 00'	
1	121°	21° bis 26°	
2	19°	44°	
3	276°	90°	
4	123°	30° bis 38°	Spaltfläche
5	0°	33°	
6	11° 20'	34° 40'	Spaltfläche

Die Inhomogenität der Kriställchen ist sehr gut bei ihrem mikroskopischen Studium merkbar. Gewöhnlich ist ein Kriställchen aus zwei Mineralkomponenten zusammengesetzt. Der Kern der Kriställchen ist Messelit, welcher sehr verworrene optische Reaktionen bietet. Hier kann man bei den gekreuzten Nicols keine vollkommene Auslöschung gewinnen, ausgenommen ganz begrenzte Stellen. Das Mineral hat  $\alpha, \beta < 1,662 < \gamma$ , was in Übereinstimmung mit den Angaben C. W. Wolfe bei der Charakteristik „Collinsit-Komponente des Messelit“ ist (mittlerer Brechungsindex 1,66 bis 1,67). Stellenweise kann man auch Zwillinglamellen der Messelitkörner beobachten. [Optische Konstanten des Messelit, welche N. H. Winchell und A. N. Winchell (1929 usw.), E. S. Larsen und H. Berman (1934) gewannen, können deshalb mit größter Wahrscheinlichkeit als richtig befunden werden.]

Der Messelitkern ist von einem Anapastrand umgeben, der gewöhnlich einheitlich optisch orientiert ist. Die Umrandung ist sehr charakteristisch und am meisten am Ende des Kriställchens in seiner keilartigen Zuspitzung entwickelt; an den anderen Stellen ist sie in den meisten Fällen sehr schmal. Am Ende des Kriställchens setzt Anapaith sehr oft an die fingerartigen oder anderen unregelmäßigen Vorsprünge des Messelit an. Die Anapaithumrandung der Kriställchen, welche in der Ölimmersion an der Fläche X liegen, zeigt knapp am Rand des Gesichtsfeldes des

Mikroskops oder manchmal schon außerhalb des Gesichtsfeldes eine optische Achse. An diesen Schnitten wurden zwei Brechungsindexe (Nachtlicht) festgestellt; der größere 1,627 und der kleinere 1,613. Den Winkel der optischen Achsen des Anapait  $2V = 63^\circ$  maß Kollege Dr. F. Fedjuk am Fedorow-Universaltisch. Im Messelit sind zahlreiche Einschlüsse fremdartiger Stoffe, vor allem Kohlenstoff; Anapait ist gewöhnlich ganz frei von diesen fremden Beimischungen. Was das quantitative Verhältnis zwischen Messelit und Anapait anbelangt, herrscht stets Messelit stark hervor. An den uns zur Verfügung stehenden Stufen bewegt sich die Menge des Messelit im Durchschnitt um 90 bis 95%. Die Ansicht dreier Kriställchen mit verschiedenem Verhältnis beider Substanzen, ausgesucht aus dem Material, zeigt uns Abb. 4 (A = Anapait, M = Messelit); die beiden Randbilder zeigen extreme Fälle. Auf Abb. 2 b



Abb. 4

ist der Messelitkern und die Anapaitumrandung des gemessenen und veranschaulichten Kriställchens eingezeichnet (Abb. 2 a). Wir erinnern von neuem, daß die angegebenen Wertverhältnisse beider Komponenten und die gewonnenen Ergebnisse nur für das von uns studierte Material gelten; eine Variation in der Zusammensetzung an anderen Stufen, wie auch C. W. Wolfe erinnert, ist nicht ausgeschlossen.

Es ist noch notwendig; näher die Ergebnisse zu beachten, welche über Messelit aus Messel C. W. Wolfe veröffentlichte. Er führt seine neue quantitative chemische Analyse an, die sich nur wenig von der Analyse in der Arbeit von W. Muthmann (1890) unterscheidet (siehe Tab. 6). Er erhielt eine Pulveraufnahme des Materials, fast identisch mit der Aufnahme von Collinsit  $\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; durch die Rotationsmethode und durch die Weißenberg-Methode erzielte er Werte, fast identisch mit Anapait  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Er stellte das spezifische Gewicht des Materials zwischen den für Collinsit und Fairfieldit angegebenen Werten fest und viel höhere als für Anapait ange-

geben wird; die Brechungsindexe waren viel höher als bei Anapait und etwas höher als bei der Fairfielditgruppe. Die gewonnenen zweierlei Ergebnisse erklärt er durch die Umwandlung des Minerals, da er beim mikroskopischen Studium zwei Substanzen feststellte. Als ursprüngliche unveränderte Substanz hält er Anapait; als verwandelte Substanz (sie ist mit unserem Messelit identisch) betrachtet er Collinsit. Aus diesen Gründen streicht er Messelit als selbständige Mineralart. Gegen seine Ausführungen sind jedoch Einwände zu erheben. Die chemischen Analysen des Messelit von Messel (Tab. 6) widersprechen gänzlich der Möglichkeit von dem Vorhandensein des Minerals Collinsit, bei welchem Magnesium über dem Eisen vorherrscht, sondern im Gegenteil zeugt es für das Mineral mit dem entgegengesetzten Verhältnis dieser Elemente ( $\text{Fe} > \text{Mg}$ ), d. i. nur für das Fe-Analogon des Collinsit — für Messelit. Daß sich Messelit inmitten der Kriställchen befindet und Anapait ihn umwächst, beweist, daß Messelit älter ist als Anapait und bei der Voraussetzung einer Umwandlung könnte es sich nicht um die Umwandlung von Anapait in Messelit handeln, sondern umgekehrt. Daraus schließen wir eher auf das Auf- und Umwachsen des Messelit durch Anapait während der Kristallisation. Mit Rücksicht darauf, daß sich die Anapaitumrandung als einziges Individuum erweist und weiter, daß die Anapaitumrandung immer nur in bestimmter Richtung zur fingerartigen Beendigung des Messelit orientiert ist, hat die Beziehung beider Minerale eher den Charakter des „epitaxischen“ Anwachsens von Anapait an Messelit.

Aus der Messelitstufe aus der Originallokalität Messel (Inv.-Nr. 11826; zur Aufnahme wurde Material ohne Anapaitumrandung ausgesucht, so daß der Gehalt der Anapaitkomponente in der geprüften Stufe minimal war) und von den Stufen aus dem Kustanai-Gebiet (Inv.-Nr. 11815) wurden röntgenometrische Aufnahmen durch die Debye-Scherrer-Pulvermethode angefertigt. Die Bedingungen der Aufnahmen waren ähnlich wie bei der Aufnahme des Messelit aus Příbyslavice. Der Unterschied bestand nur darin, daß das Manganfilter angewandt wurde. Die Qualität der Aufnahmen des Messelit von Messel und des Kustanai-Gebietes war wesentlich schlechter als die Qualität der Aufnahmen des Messelit aus Příbyslavice.

Zwischen der Auswertung der Aufnahme des Messelit aus Příbyslavice und der Auswertung der anderen zwei Aufnahmen desselben Minerals von Messel und Kustanai-Gebiet beobachten wir kleinere Differenzen. Es war schwer zu entscheiden, ob die Unterschiede durch einen Fehler bei der Anfertigung, beim Messen und Auswerten der Pulveraufnahmen verursacht wurden oder ob sie durch den unterschiedlichen Chemismus der geprüften Messelite entstanden, bei dem wir vor allem ein grundsätzliches Schwanken im Mangangehalt beobachten (siehe Tab. 6).

Deshalb benutzten wir bei der Pulveraufnahme der Messelitstufen von Příbyslavice und von Messel die Durchleuchtungsmethode. Benutzt

Tabelle 5  
Messelit

Linien- Nummer	Přibyslavice Fe		Messel Fe/Mn		Kustanai-Gebiet <sup>1)</sup> Fe/Mn	
	I	d	I	d	I	d
1	7	6,23 Å				
2	2	5,03				
3	1	4,51				
4	1	3,72				
5	2	3,56	2	3,50 Å	2	3,51 Å
6	2	3,47				
7	3	3,28	3	3,25	3	3,24
8	10	3,15	8	3,13	7	3,13
9	8	3,02	8	3,02	8	3,01
10	1	2,87	1	2,87	1	2,87
11	3	2,80	1	2,77	2	2,77
12	9	2,69	10	2,70	10	2,68
13	5	2,58	3	2,56	2	2,56
14	2	2,45	2	2,46		
15	3	2,36				
16			1	2,29	1	2,29
17	4	2,23	3	2,24	3	2,24
18	2	2,19	1	2,17		
19	4	2,13	3	2,10		
20	4	2,09			3	2,09
21	1	2,03				
22	3	1,967	4	1,986	3	1,974
23	2	1,925	1	1,934		
24	2	1,875	2	1,883		
25	2	1,838	3	1,843	3	1,838
26	1	1,810				
27	6	1,786	5	1,776	5	1,779
28	1	1,752				
29	4	1,706	6	1,676		
30	4	1,693			8	1,678
31	3	1,664				
	usw.				usw.	

<sup>1)</sup> Die detaillierte Beschreibung des Materials aus dem Kustanai-Gebiet führt G. N. Wiertuschko<sup>1)</sup> an. Unsere Stufen stimmen mit seiner Beschreibung überein. Messelit, von einer Kohlensubstanz begleitet, bildet strahlenförmig stäbchenartige Aggregate. Durch seine licht-graugrüne Farbe ähnelt er sehr dem Material aus Messel und unterscheidet sich so von Messeliten aus den Fundorten der Pegmatite.

wurde die Kupferantikathode und das Nickelfilter. Die Entfernung des Präparates von der röntgenometrischen Lampe war ungefähr 7 cm. Im Ausmaß der Aufnahmen (bis 2,68 Å) wurden praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt. Deshalb geben wir zu, daß sich die Veränderung an Mangangehalt nur bei der Interferenz-Nr. 11 (Tab. 5) auffallender merk-



bar äußerte, wo die Messelitstufe von Příbyslavice bei der angeführten Interferenzlinie höhere  $d$ -Werte bot. Die Auswertung der Aufnahmen zeigt deutlich, daß die angeführten drei Stufen ein und demselben Mineral angehören.

Der optischen Bestimmung des Anapait widerspricht die röntgenographische Pulveraufnahme nicht, welche aus den Rändern der Kriställchen des Messelit angefertigt wurde. Da in der so ausseparierten Stufe stets Messelit vorherrschte, wurden nur einige stärkere Interferenzlinien des Anapait festgehalten. Andere starke Interferenzen des Anapait verursachten die Verstärkung der koinziierten Interferenzen des Messelit.

In Tab. 6 sind die wesentlichen Unterschiede im Chemismus des Messelit aus den verschiedenen Lokalitäten merkbar. Im Material aus Messel ist es notwendig, das Vorhandensein einer gewissen Menge von Anapait in Erwägung zu ziehen. Besonders schwankt hauptsächlich die Menge der zweiwertigen Kationen Ca, Fe und Mn, ihr gegenseitiges Verhältnis sowie das Verhältnis Ca : (Fe, Mn). Die Analysen ergeben für Messelit die Formel:  $(\text{Ca, Fe, Mn, Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2-3 \text{ H}_2\text{O}$ . Vorhandenes dreiwertiges Eisen kann durch teilweise Umwandlung des Minerals erklärt werden. Mangan wird zum wesentlichen Bestandteil des Messelit an seinen Fundorten in den Pegmatiten, wo er durch die Umwandlung von Triphylin entsteht.

Tabelle 6

	1	2	3	4	5
CaO . . . . .	31,11	29,47	23,19	28,00	27,08
MgO . . . . .	1,45	2,97	1,36	0,77	1,19
FeO . . . . .	15,63	17,27	20,92	11,54	17,45
MnO . . . . .	Spuren		3,94	7,35	9,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .			0,83	0,00	0,72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	37,72	38,75	36,90		38,99
H <sub>2</sub> O . . . . .	12,15	10,89	11,30		12,92
SO <sub>3</sub> . . . . .					1,50
CO <sub>2</sub> . . . . .					0,21
unlöslich . . . . .	1,40	0,87	1,39		
	99,46%	100,22%	99,83%		100,18%

1. Messelit: Messel in Hessen; W. Muthmann (1890); das Ergebnis der Analyse entspricht der Formel  $\text{Ca}_2(\text{Fe, Mg})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ .
2. Messelit: Messel in Hessen; C. W. Wolfe (1940); das Ergebnis der Analyse entspricht der Formel  $\text{Ca}_2(\text{Fe, Mg})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \frac{1}{4} \text{ H}_2\text{O}$ .
3. „Neomesselit“: Palermo, N. H.; grünlich-weiß, körnig; C. Frondel (1955); das Ergebnis der Analyse entspricht der Formel  $(\text{Ca, Fe, Mn, Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,4 \text{ H}_2\text{O}$ .
4. „Neomesselit“: Palermo, N. H.; weiß, flach gefasert; C. Frondel (1955).
5. Messelit: Kustanai-Gebiet, Kasakstan/UdSSR; G. N. Wiertuschkoff (1952); der Autor führt die annähernde Formel  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  an.

Ein ernstes Problem des Chemismus des Messelit ist der Wassergehalt ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Keine seiner chemischen Analysen führt den Gehalt  $2 \text{ H}_2\text{O}$

an, wie in seiner theoretischen Formel angeführt wird. Es ist überraschend, daß die kleinste Menge an Wasser,  $2\frac{1}{4}$  H<sub>2</sub>O, C. W. Wolfe eben für das Material aus Messel anführt, wo in kleinen Mengen Anapaït vorhanden war.

Ebenfalls weisen auch die optischen Konstanten des Messelit aus den verschiedenen Lokalitäten (Tab. 1) oft schwer zu erklärende große Differenzen auf. Wie schon C. Frondel anführt, ist die Erhöhung der Brechungsindizes des Messelit in Abhängigkeit von der Vergrößerung des Eisengehaltes selbstverständlich. Die optischen Konstanten des Messelit von Příbyslavice entsprechen fast ganz den Werten für den grünlich weißen Messelit aus Palermo. Dennoch ist zwischen ihnen ein wesentlicher Unterschied im Gehalt an FeO und MnO. Wie ist dieser Unterschied zu erklären? Man kann nicht den unterschiedlichen Wassergehalt ausschließen. Vielleicht beeinflußt auch die Trübung des Messelit aus Příbyslavice die Brechungsindizes. Ebenso schwer zu erklärende Unterschiede entstehen bei dem Vergleich der optischen Konstanten des Messelit mit ihrem Chemismus aus den anderen Lokalitäten.

Es ist zu ersehen, daß Messelit in jeder Hinsicht noch ein weiteres detailliertes Studium erfordert.

Die Schwierigkeit des Messelitproblems äußert sich auch darin, ob es richtig ist, nach W. Muthmann die Benennung Messelit oder nach C. Frondel die neuere Benennung „Neomesselit“ anzuwenden. W. Muthmann beschrieb zwar sehr wahrscheinlich die Mischung von zwei Mineralen, wo Messelit über Anapaït vorherrschte. Nachdem man „Neomesselit“ mit der überwiegenden Komponente des Messelit aus Messel vergleichen kann, gaben wir, in Übereinstimmung mit H. Strunz (1957), den Vorzug der Benennung Messelit, wenn auch die Beschreibung von „Neomesselit“ viel genauer ist.

Herrn Prof. Dr. H. Strunz vom Institut für Mineralogie der Technischen Universität in Berlin danken wir herzlich für den Hinweis auf das Problem Messelit-Neomesselit sowie für die Überlassung des Materials aus der Originallokalität. Herrn Prof. Dr. G. N. Wieruschkoff vom Katheder für Mineralogie des Bergmann-Institutes in Swerdlowsk (UdSSR) danken wir für die Einsendung der schönen Messelitstufen aus dem Kustanai-Gebiet in Kasakstan. Unser Dank gehört auch dem Kollegen Dipl.-Chem. L. Mráz vom Katheder für Petrographie der Karls-Universität für die Durchführung der quantitativen Feststellung von Eisen und Mangan, dem Kollegen Dr. F. Feduk von dem gleichen Katheder für das Messen des Winkels der optischen Achsen des Messelits und Anapaïts und dem Kollegen Ing. J. Litomiský vom Institut für Erzforschung in Kutná Hora für die sorgfältige Ausführung der Spektralanalysen.

Katheder für Mineralogie, Geochemie und Kristallographie der Karlsuniversität, Prag.

### Literaturverzeichnis

- Dana, J. D. et al., The System of Mineralogy; vol. 2. New York 1951.
- Fron del, C., Neomesselite and beta-roselite: two new members of the fairfieldite group. Amer. Min. **40** (1955), S. 828—833.
- Kratochvíl, J., Topografická mineralogie Čech. Praha 1937—1948.
- , Předběžná zpráva o žule u Příbyslavice a o jejích minerálech. Věstník Stát. geol. ústavu **22**, S. 262—270. Praha 1947.
- Landes, K. K., The paragenesis of the granite pegmatites of Central Maine. Amer. Min. **10** (1925), S. 355—411.
- Larsen, E. S., and Berman, H., The microscopic determination of the non-opaque minerals. Washington 1934.
- Muthmann, W., Messelit, ein neues Mineral. Z. Kryst. **17** (1890), S. 93—94.
- Nováček, R., Granáty československých pegmatitů. Věstník Král. Čes. Spol. nauk.; tř. II, č. 38. Praha 1931.
- Strunz, H., Mineralogische Tabellen. Leipzig 1957.
- Wiertuschko ff, G. N., Messelit aus Kustanai-Gebiet. [Messelit iz Kustanajskoj oblasti.] Zapiski Vsesojuzn. mineralog. obščestva **81** (1952), p. 207—208.
- Winchell, N. H., and Winchell, A. N., Elements of optical mineralogy. An introduction to microscopic petrography. New York 1929 etc.
- Wolfe, C. W., Classification of minerals of the type  $A_2(XO_4)_2 \cdot nH_2O$ . Amer. Min. **25** (1940), p. 738—753, 787—809.

Anschrift des Verfassers: František Čech, Praha 2, Albertovo 6 (ČSR).

---

[Institut für Erdölforschung Brno, ČSR]

## Das Verhältnis der Oberflächenanomalien hangender Kennzeichen des Bitumengehaltes in Gesteinen zu den Bitumenlagerstätten

Von Jiří Juránek

Zweck der geochemischen Prospektionsmethoden für Erdöl und Erdgas ist die Suche nach Lagerstätten von Bitumina mittels direkten oder indirekten Indikationen von Mikro- und Ultramikroerscheinungen in den Oberflächenschichten der Gesteine. In den bisherigen Arbeiten der letzten Jahre (1—7) wird das Entstehen der Oberflächenanomalien hangender Kennzeichen des Bitumengehaltes dem unbedingten Entweichen der Kohlenwasserstoffe aus den Lagerstätten zur Erdoberfläche auf dem Wege der Gravitationsmigration zugeschrieben. Die breite praktische Anwendung der Methoden in Prospektionsarbeiten entdeckte jedoch eine ganze Reihe von Nachteilen, die außer in der Unvollkommenheit der Methoden zur Indikation der Bitumenkennzeichen selbst auch auf der unrichtigen Auffassung des Verhältnisses der Bitumenkennzeichen zur Lagerstätte liegen. In Diskussionen auf Konferenzen sowie in der Fachpresse (7, 8) wird die bisherige Überbewertung der Kohlenwasserstoff-Diffusion aus den Lagerstätten in die Luft kritisiert. Die Anwesenheit von Anomalien über bekannten Lagerstätten wird auch mit der Einwirkung des Bakterienfilters erklärt. Die Grundlage der Erscheinung, nämlich das Entweichen der Kohlenwasserstoffe aus der Lagerstätte, wird jedoch auch weiterhin als Hauptursache der Entstehung der Oberflächenanomalien gehalten und bleibt als Grundvoraussetzung für weitere Anwendung geochemischer Prospektionsmethoden für Erdöl und Erdgas erhalten.

In unseren Arbeiten, die in den ölführenden Gebieten der Tschechoslowakei unternommen wurden, sind bei Oberflächenuntersuchungen dieselben Anomalien der Bitumengehalte gefunden worden, was die Form, Kontrastbildung, Beziehung zu den Lagerstätten in der Tiefe, aber auch was ihre Nachteile betrifft, wie diese in der Literatur beschrieben werden. Das Bestreben nach Präzisierung der auf Grund dieser Disziplinen gezogenen Schlüsse führte selbstverständlich zu Untersuchungen in größeren Tiefen, sowie zu Versuchen, den Bitumengehalt in Gesteinen bis in die Lagerstätte und deren Umgebung zu verfolgen. Es wurden Gesteins-



proben aus Tiefbohrungen und in größerem Ausmaße aus Oberflächen-Strukturbohrungen beim Verfolgen von Gesteinen bis zu einer Tiefe von rund 200 m untersucht. In den Bohrkernen wurden daher folgende Werte festgestellt:

der Bitumengehalt mittels Luminiszenz-Methode,  
der Huminsäuregehalt mittels heißer alkalischer Extraktion,  
das Redoxpotential, sowie  
der Gehalt an absorbierten Gasen.

Die relative Richtigkeit der Ergebnisse der Bitumengehaltsbestimmung mittels Luminiszenz-Methode wurde durch eine selbständige Entnahme von Gesteinsproben in einer Reihe von Bohrungen derart durchgeführt, daß eine Verunreinigung des Kernes durch Öl von der Bohrmaschine oder der Spülpumpe ausgeschlossen war. Die erhaltenen Resultate ermöglichten, ein Raumbild über die Anomalien der untersuchten Gesteinseigenschaften zu gewinnen. Der Vergleich der Ergebnisse mit der geologischen Gesteinsstruktur der untersuchten Gebiete führte zu Folgerungen, die das Entstehen der Oberflächenanomalien des Bitumengehaltes und die Beziehungen zwischen der Bitumenmigration in die Lagerstätte, aus der Lagerstätte und in die Atmosphäre in ein neues Licht stellen.

Es stellte sich heraus, daß die leitende Stellung in den untersuchten der Erdoberfläche nahen Schichten die Schichtmigration und nicht die Vertikalmigration einnimmt. Die Gravitationseinflüsse wirken auf die resultierende Schichtmigration ebenso mit wie beim Entstehen der Lagerstätte: positive Anomalien werden in den Elevationsgebieten, minimale Erscheinungen in Depressionsgebieten gefunden (9—11). Ihr Verhältnis zu den Bitumenlagerstätten ist in den meisten Fällen nur durch gleiche Entstehungsbedingungen, d. i. durch die Anwesenheit von Elevationsgebieten der Sedimente, gegeben. Das Migrieren der Bitumina durch Gesteine in Elevationsgebiete bewirkt also einerseits, unter geeigneten Bedingungen, das Entstehen von Lagerstätten, andererseits äußert es sich in den Oberflächenschichten durch höheren Bitumengehalt. Die Formen der Anomalien, mit denen der Lagerstätten verglichen, sind durch die Form der geologischen Struktur verursacht.

Die bekannten „Halo-Effekte“ (Kreisanomalien) können durch den Austritt der Schichtenfolge, die die stärkere Bitumenmigration zur Erdoberfläche ermöglicht („Transportschichten“) (12), hervorgerufen werden. Diese „Transportschichten“ in ihrer Elevationsstruktur von der Erdoberfläche durchschnitten, bilden ein Strukturbild in Form ihrer Höhenlinie. Andererseits können diese auch durch den „Schatten“ des Lagers im ganzen Migrationsstrom der Bitumina unter Mitwirken der Schichten- und Gravitationsmigration in den Spitzenteilen der Elevationsgebiete gebildet werden. Der „Schatten“ der Lagerstätte ist durch niedrigeren Gehalt der migrierenden Bitumina hervorgerufen, deren Geschwindig-

keit der Gravitationsmigration im Raume des schwer durchdringlichen Daches der Lagerstätte gehemmt wird. Die geologischen Eigenschaften der Gesteine der untersuchten Struktur bestimmen dann die Anwesenheit des Kollektors unter dieser Schicht, ohne selbstverständlich die Form der entstandenen Anomalie zu ändern. Es ist dann logisch, daß die Deutlichkeit der Anomalien des Bitumengehaltes in Elevationsgebieten nicht nur durch die Neigung der Schichten und durch den Umfang der Kollektorteile des Gebietes, sondern auch durch die Anwesenheit und Tiefe der Dichtungsschichtenfolgen und deren tektonische Störungen bestimmt ist. In Grenzfällen kann es leicht zu einem sehr hohen Bitumengehalt der Oberflächengesteine in offenen Strukturen oder zu ihrem niedrigen Bitumengehalt über den mit ungestörter Dichtungsschicht gedeckten Strukturen kommen. In diesem letzteren Fall besteht jedoch sogar eine größere Aussicht auf die Anwesenheit produktiver Bitumenlagerstätten, ihr Entstehen ist aber durch die Anwesenheit oder Abwesenheit des Kollektors bedingt.

Geologische Untersuchungen der Migration und Akkumulation von Erdöl und Erdgas im inneralpinen Wiener Becken (12), die auf Grund einer großen Menge von Unterlagen über die Anwesenheit der Bitumenakkumulation und deren Makroäußerungen in tiefen und flachen Bohrunge, wie auch auf der Oberfläche, gemeinsam mit geologischen Studien der Sedimentation und Tektonik des Beckens durchgeführt wurden, führten ebenfalls zum Beweise der leitenden Stellung der Schichtenmigration bei Bildung der Lagerstätten in diesem Gebiete. Manche Schichtenfolgen (buntes oberes Torton) schließen die Vertikalmigration direkt aus. Diese konnte sich nur in vereinzelt Fällen bei der Entwicklung von Bitumenlagerstätten geltend machen.

Die Migration von Bitumenmikromengen in Tiefen, die durch geochemische Prospektionsmethoden untersucht wurden, unterliegen denselben Gesetzen. Den Kohlenwasserstoffen, die in einer Migrierungsphase durch die bereits gebildete Lagerstätte durchkamen, kann keine Ausnahmestellung zugebilligt werden.

### Literatur

1. Turkel'taub, N. M., Subbota, M. J., *Geochemičeskije metody poiskov něfty i gaza*. Gostoptechizdat M. L. (1954).
2. Karcev, A. A., Tabasarsanskij, Z. A., Subbota, M. I., Mogilevskij, G. A., *Geochemičeskije metody poiskov i razvėdki něft-janych i gazovyh mestorizėdnij*. Gostoptechizdat, Moskva (1954).
3. Horvitz, L., *Mining Engineering* 12 (1954), p. 1205.
4. Glogoczowski, J. J., *Zeszyty nauk. akad. gorniczo-hutniszej v Krakowie, Geol.* 1 (1956).
5. Louis, M., Pomeyrol, R., *Rev. Inst. Fr. du Pétrole* 10/9 (1955), p. 1053.
6. Taylor, J. C. M., *Petroleum* 19/6 (1956), p. 197.
7. Jaseněv, B. P., Turkel'taub, N. M., Subbota, M. I., *Něft. choz.* 3 (1954), p. 23.



8. Kalinin, N. A., Savčenko, V. P., Vasiljev, V. G., Něft. choz. 7 (1955), p. 55.
9. Šmeral, J., Schlußbericht 5503/II (1955). [Institut f. Erdölforschung, Brno.]
10. Rašín, D., Juránek, J., Skácel, J., Schlußbericht 5504/II (1955). [Institut f. Erdölforschung, Brno.]
11. Juránek, J., Schlußbericht 5505/II (1955). [Institut f. Erdölforschung, Brno.]
12. Dlabáček, M., Schlußbericht 5-5638/II (1956). [Institut f. Erdölforschung, Brno.]

Anschrift des Verfassers: Dipl.-Ing. Jiří Juránek, Inst. f. Erdölforschung, Brno (ČSR), Mozartova 1.

